مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية

المنظمة العربية للترجمة

غاري و. فان لون   ستيفن ج. دَفِّي

كيمياء البيئة

نظرة شاملة

ترجمة

د. حاتم النجدي

سلسلة كتب التقنيات الاستراتيجية والمتقدّمة

تمهيد الإصدار الأول

غدت كيمياء البيئة خلال العقد الماضي تخصصاً راسخاً قائماً بذاته في مجال علم الكيمياء، وموضوعاً احتل مكانة مرموقة في كلٍّ من التعليم وأنشطة البحث في كثير من الهيئات الأكاديمية(1). وفي أطوارها الأولى، كانت من حيث الجوهر كتاباً لفهرسة أو وصف الخصائص الكيميائية للعالم الطبيعي ولتراكيز الملوِّثات فيه. لكن مع نضوج الموضوع، تحوَّل ليشتمل على دراسات لافتة لمنظومات بالغة التعقيد، وطريقة بعيدة عن الجمود. ويركِّز البحث الحالي الجاري فيها الاهتمام في السيرورات التي تعمل ضمن المكوِّنات البيئية المختلفة وفيما بينها، وفي الطرائق التي تتفاعل بها الأنشطة البشرية مع السيرورات الطبيعية. وتَستعمل الدراسات الجارية في الكيمياء البيئية معلومات تأتي من جميع الاختصاصات الفرعية المعروفة، وتبني عليها وتولِّد معارف جديدة بطرائق شديدة التخصُّص. وإلى جانب البحث المتخصِّص، تتضمن كيمياء البيئة أيضا محاولات لمكاملة الأفكار الهامة ضمن الصورة الشاملة لطريقة عمل البيئة الطبيعية ولاستجابتها للمؤثِّرات فيها. وقد حاولنا في هذا الكتاب تقديم مفاهيم الموضوع الأساسية وتوضيح أهميته للمسائل الأساسية ذات الاهتمام العالمي.

حين تحضير هذا الكتاب، كانت في ذهننا عدة أفكار:

- يتعامل الكتاب مع مبادئ كيميائية فاعلة في البيئة الطبيعية المتغيرة.
- وهو يقوم على أساسيات الكيمياء الفيزيائية والعضوية واللاعضوية. وبذلك يكون موجَّهاً إلى طلاب السنة الجامعية الثانية أو الثالثة الذين يدرسون الكيمياء.

(1) W. H. Glaze, «Environmental Chemistry Comes of Age,» *Environmental Science and Technology*, vol. 28, no. 4 (1994), p. 169A.

- ويقدم نهجاً وصفياً لأكثر المواضيع أهمية ضمن الموضوع الشامل لكيمياء البيئة. وفي نفس الوقت، يقدم مدخلاً إلى بعض الحسابات الكمية.
- وقد جرى التعامل مع الموضوع من منظور شامل، واختيرت الأمثلة من جميع القارات، مع تركيز الاهتمام في ترابط جميع القضايا البيئية معاً في شتى أنحاء العالم.

بنينا هذا الكتاب على خبرة (اكتسبها كلٌّ منّا) من كثير من سنوات البحث والتعليم ضمن المجالات الواسعة لكيمياء البيئة. ونحن مدينان للطلاب الذين طرحوا أسئلة، ولأولئك الذين وجدوا أجوبة من خلال مشاركتهم في مشاريع بحثية. ونثمّن أيضاً الدعم الذي تلقيناه من زملائنا في قسم الكيمياء ومدرسة الدراسات البيئية لدى Queen's University وفي Brock University. أخيراً، وعلى وجه الخصوص، نتوجه إلى أفراد أسرتينا بالشكر لدعمهم لعملنا على مدى سنوات كثيرة.

نأمل أن يُسهم هذا الكتاب، ولو بمقدار ضئيل، في الفهم اللازم للحفاظ على هذه الأرض الجيدة وإعادتها إلى ما كانت عليه.

«. . . ورأى الله كل شيء خلقه وكان جيداً. . .»

سفر التكوين 1.31a.

ديسمبر (كانون الأول) 1999

غاري و. فان لون

ستيفن ج. دَفِّي

كتاب المسائل المحلولة

يتوفر الكتاب الكامل للمسائل المحلولة الواردة في نهايات الفصول للمدرسين بصيغة ملفات PDF في الموقع المرافق للكتاب: <http://www.oup.com/uk/best.textbooks/chemistry/vanloon>.

تمهيد الإصدار الثاني

خلال الخمس سنوات التي انقضت بعد نشر الكتاب **كيمياء البيئة ـ نظرة شاملة**، استحوذ هذا الموضوع على مزيد من الفهم الواسع من حيث انطواؤه على أهمية عملية كبرى، وفي نفس الوقت، من حيث توفيره مجموعة فريدة من التحديات الأكاديمية للكيميائيين. إن مخبرنا هو الأرض بكل ما تحتوي عليه من مزيج من أطوار الهواء والماء والتربة المجتمعة في منظومات متجانسة وغير متجانسة مصنوعة من مكونات حية وغير حية. إنه موضوع صعب يتطلب الدراسة بجدية تامة.

لقد وردنا كثير من الملاحظات المفيدة على الإصدار الأول. من الناحية الإيجابية، عبَّر عدد جيد من مستعملي الكتاب عن رضاهم عن عمق معالجة الأساسيات (التي حاولنا الإبقاء عليها) وعن النظرة الشاملة إلى العالم بأسره التي أُعطيت للموضوع. إن المنظور الواسع يساعد الطلاب في كل مكان على تطوير حسٍّ بمسائل لا تخص الأماكن التي يعيشون فيها فقط، بل بمسائل تؤثِّر في الآخرين في المجتمع البشري أيضاً. وفي هذا الإصدار الجديد، حاولنا الإبقاء والبناء على هذا المشهد الواسع الذي يتضمن كيمياء البيئة مطبَّقة على جميع نواحي الحياة الصناعية والزراعية والمنزلية والترفيهية والمدنية والريفية، في كلٍّ من البلدان الغنية والفقيرة.

وكانت ثمة أيضاً اقتراحات بخصوص جعل النص محبَّباً إلى الطالب بطرائق مختلفة. وقد حاولنا فعل ذلك بالإبقاء على الأمثلة المحلولة وزيادة عددها. ووضعنا أيضاً «نقاطاً رئيسية» ضمن النص، وأضفنا إليه في الإصدار الجديد بعض المسائل الجديدة وعدداً من «أسئلة فرمي» لأن الكيميائيين يواجِهون عادة الحاجة إلى القيام بتقديرات «تقريبية» تخص المسائل البيئية.

واستجابة للتغيرات في بعض المجالات السريعة التغير، أضفنا بيانات حديثة وأمثلة جديدة. ونأمل في أن تكون إضافة المادة الجديدة وإعادة ترتيب وكتابة ما كان موجوداً في الإصدار الأول قد أدت إلى جعل الكتاب أكثر سلاسة للقراءة، وأكثر فائدة لكل من يدرس هذا الموضوع.

وعلى غرار ما سبق، نستمر بتثمين دعم زملاء غاري فان لون لدى جامعة كوين (Queen University) وزملاء ستيفن دَفِّي لدى جامعة ماونت ألِّيسون (Mount Allison University)، ودعم أسرتينا.

المحتويـــات

الجزء الأول
جو الأرض

الجزء الثاني
المحيط المائي

الجزء الثالث
بيئة اليابسة (المحيط الأرضي)

تقديـــم

سلسلة كتب التقنيات الاستراتيجية
مبادرة الملك عبد الله للمحتوى العربي

يطيب لي أن أقدم لهذه السلسلة التي جرى انتقاؤها في مجالات تقنية ذات أولوية للقارئ العربي في عصر أصبحت فيه المعرفة محركاً أساسياً للنمو الاقتصادي والتقني، ويأتي نشر هذه السلسلة بالتعاون بين مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية والمنظمة العربية للترجمة، ويقع في إطار تلبية عدد من السياسات والتوصيات التي تعنى باللغة العربية والعلوم، ومنها:

أولاً: البيان الختامي لمؤتمر القمة العربي المنعقد في الرياض 1428هـ 2007م الذي يؤكد ضرورة الاهتمام باللغة العربية، وأن تكون هي لغة البحث العلمي والمعاملات حيث نصّ على ما يلي: (وجوب حضور اللغة العربية في جميع الميادين، بما في ذلك وسائل الاتصال، والإعلام، والإنترنت وغيرها).

ثانياً: «السياسة الوطنية للعلوم والتقنية» في المملكة العربية السعودية التي انبثق عنها اعتماد إحدى عشرة تقنية إستراتيجية هي: المياه، والبترول والغاز، والبتروكيميائيات، والتقنيات المتناهية الصغر (النانو)، والتقنية الحيوية، وتقنية المعلومات، والإلكترونيات والاتصالات والضوئيات، والفضاء والطيران، والطاقة، والمواد المتقدمة، والبيئة.

ثالثاً: مبادرة الملك عبد الله للمحتوى العربي التي تفعِّل أيضاً ما جاء في البند أولاً عن حضور اللغة العربية في الإنترنت، حيث تهدف إلى إثراء المحتوى العربي عبر عدد من المشاريع التي تنفذها مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية بالتعاون مع جهات مختلفة داخل المملكة وخارجها. ومن هذه المشاريع ما يتعلق برقمنة المحتوى العربي القائم على شكل ورقي وإتاحته على

شبكة الإنترنت، ومنها ما يتعلق بترجمة الكتب الهامة، وبخاصة العلمية، مما يساعد على إثراء المحتوى العلمي بالترجمة من اللغات الأخرى إلى اللغة العربية بهدف تزويد القارئ العربي بعلم نافع مفيد.

تشتمل السلسلة على ثلاثة كتب في كلٍّ من التقنيات التي حددتها «السياسة الوطنية للعلوم والتقنية». واختيرت الكتب بحيث يكون الأول مرجعاً عالمياً معروفاً في تلك التقنية، ويكون الثاني كتاباً جامعياً، والثالث كتاباً عاماً موجهاً إلى عامّة المهتمين، وقد يغطّي ذلك كتاب واحد أو أكثر. وعليه، تشتمل سلسلة كتب التقنيات الاستراتيجية والمتقدمة على ما مجموعه ثلاثة وثلاثون كتاباً مترجماً، كما خصص كتاب إضافي منفرد للمصطلحات العلمية والتقنية المعتمدة في هذه السلسلة كمعجم للمصطلح.

ولقد جرى انتقاء الكتب وفق معايير، منها أن يكون الكتاب من أمهات الكتب في تلك التقنية، ولمؤلفين يشهد لهم عالمياً، وأنه قد صدر بعد عام 2000، وأن لا يكون ضيِّق الاختصاص بحيث يخاطب فئة محدودة، وأن تكون النسخة التي يترجم عنها مكتوبة باللغة التي ألّف بها الكتاب وليست مترجمة عن لغة أخرى، وأخيراً أن يكون موضوع الكتاب ونهجه عملياً تطبيقياً يصبّ في جهود نقل التقنية والابتكار، ويساهم في عملية التنمية الاقتصادية من خلال زيادة المحتوى المعرفي العربي.

إن مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية سعيدة بصدور هذه المجموعة من الكتب، وأود أن أشكر المنظمة العربية للترجمة على الجهود التي بذلتها لتحقيق الجودة العالية في الترجمة والمراجعة والتحرير والإخراج، وعلى حسن انتقائها للمترجمين المتخصصين، وعلى سرعة الإنجاز، كما أشكر اللجنة العلمية للمجموعة التي أنيط بها الإشراف على إنجازها في المنظمة وكذلك زملائي في مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية الذين يتابعون تنفيذ مبادرة الملك عبد الله للمحتوى العربي.

الرياض 20/ 3/ 1431 هـ
رئيس مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية
د. محمد بن إبراهيم السويل

المختصـرات

AcE	acetylcholinesterase enzyme	إنزيم أسيتلكولينستراز
ANC	acid-neutralizing capacity	المقدرة على تعديل الحمض
AQI	air quality index	دليل جودة الهواء
AROTEL	airborne Raman, ozone, temperature and aerosol Lidar (see also Lidar)	ليدار رامان المحمول جواً لقياس الأوزون ودرجة الحرارة والمعلّقات الجوية (انظر ليدار أيضاً)
ASP	activated sludge process	سيرورة الحمأة المفعّلة
BCF	bioconcentration factor	عامل التركيز الحيوي
BLM	biotic ligand model	نموذج الربيطة الحيوية
BOD	biological oxygen demand	طلب الأكسجين الحيوي
BoQ	bay of Quinte	خليج كوينت
CB	chlorobenzenes	بنزن الكلور
CCF	chemical concentration factor	عامل التركيز الكيميائي
CEC	cation exchange capacity	المقدرة على مبادلة الأيونات الموجبة
CFC	chlorinated fluorocarbon	فلوروكربون مكلور
COD	chemical oxygen demand	طلب الأكسجين الكيميائي
COH	coefficient of haze	معامل الاغبرار
CP	chlorophenols	فينولات الكلور (كلوروفينول)
DDD	dichlorodiphenyldichloroethane	ثنائي كلوريد الإيثان ثنائي الفينول ثنائي الكلور (DDD)
DDE	dichlorodiphenyldichloroethene	ثنائي كلوريد الإيثين ثنائي الفينول ثنائي الكلور (DDE)
DDT	dichlorodiphenyltrichloroethane	ثلاثي كلوريد الإيثان ثنائي الفينول ثنائي الكلور (DDT)

DIAL	differential absorption Lidar (see also Lidar)	ليدار الامتصاص التفاضلي (انظر ليدار أيضاً)
DOC	dissolved organic carbon	كربون عضوي منحلّ
DOM	dissolved organic matter	مادة عضوية منحلّة
DTPA	diethylenetriaminepentaacetate	خماسي خلات ثلاثي أمين ثنائي الإيثيلين
DU	dobson unit	وحدة دوبسون
EC	electrical conductivity	ناقلية كهربائية
EDTA	ethylenediaminetetraacetic acid	حمض رباعي الخلّات ثنائي أمين الإيثيلين
en	electronegativity	قابلية اجتذاب الإلكترون
EPA	(US) Environmental Protection Agency	وكالة حماية البيئة (الأمريكية)
ESP	exchangeable sodium percentage	نسبة الصوديوم القابل للمبادلة
FA	fulvic acid	حمض حنطي، حمض
FBC	fluidized-bed combustion	احتراق القعر المُسيَّل
GAC	granular activated charcoal	فحم حُبيْبي مفعَّل
GUS	groundwater ubiquity score	درجة الانتشار في المياه الجوفية
GWP	global warming potential	مُكنة الاحترار الكوني
HA	humic acid	حمض الدُّبال
HCFC	hydrochlorofluorocarbon	فلوريد الكربون الهيدروكلوري
HFC	hydrofluorocarbon	فلوريد الكربون المائي
HM	humic material	مادة دُبالية
HNLC	high nitrate, low chlorophyll	نترات عالية، كلوروفيل منخفض
Hu	humin	دُبالين
IP	inhalable particulates	جسيمات قابلة للاستنشاق
IPC	isopropyl-N-phenylcarbamate	إيزوبروبيل N-فينل كربامات
IR	infrared	تحت أحمر
LC_{50}	lethal concentration$_{50}$ (concentration that would be lethal to 50% of an infinitely large population of the test organism over a given time period)	(التركيز المميت بنسبة 50٪)

LD_{50}	lethal $dose_{50}$ (dose that would be lethal to 5O% of an infinitely large population of the test organism)	(الجرعة المميتة بنسبة 50٪)
Lidar	light detection and ranging	ليدار (رادار كشف وقياس مسافة بالضوء)
LPG	liquefied petroleum gas	غاز نفطي مُسال
MAMC	Metropolitan Area of Mexico City	منطقة مدينة مكسيكو
MAS	magic angle spinning (in NMR)	تـدويـم الـزاويـة الـسـحـريـة (فـي الـرنـين المغنطيسي النووي NMR
MIC	methyl isocyanate	إيزو سيانات الميثيل
MMT	methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl	ثلاثي كربونيل المنغنيز خماسي داينيل الميثيل الدوري
MSW	municipal solid waste	نفايات بلدية صلبة
MTBE	methyl tertiary butyl ether	بيوتيلات الأثير ثلاثية الميثل
NMHC	non-methane hydrocarbon	هدروكربون غير ميثاني
NMR	nuclear magnetic resonance	رنين مغنطيسي نووي
NOAEL	no observable adverse effects levels (also called LD_0 or LC_0)	مستويات مفاعيل ضارة غير مرئية (LD_0 أو LC_0)
NOM	natural organic matter	مادة عضوية طبيعية
NTA	nitrilotriacetic acid	حمض ثلاثي الخل النتريلي
ODP	ozone depletion potential	قرينة استنزاف الأوزون
OM	organic matter	مادة عضوية
OMI	ozone monitoring instrument	جهاز مراقبة الأوزون
PAH	polynuclear aromatic hydrocarbon	هدروكربون عطري متعدد النوى
PAN	peroxyacetic nitric anhydride	أنهيدرايد نتروجيني لفوق أكسيد الخل
PAR	photosynthetically active radiation	أشعة تمثيل ضوئي نشطة أو فعّالة
PBDE	polybrominated diphenyl ethers	أثيرات ثنائي الفينيل متعددة البروم
PCB	polychlorinated biphenyls	ثنائيات الفينيل متعددة الكلور
PCDD	polychlorinated dibenzo-p-dioxin	ديوكسين – م- ثنائي البنزين متعدد الكلور
PCDF	polychlorinated dibenzofurans	فيورانات ثنائي البنزين متعددة الكلور
PCP	pentachlorophenol	فينول خماسي الكلور

PM	particulate matter (PM_{25}, fraction of fine particles smaller than 2.5 ìm)	مادة جسَيْمية (PM_{25} تشير إلى نسبة الجسيمات الدقيقة التي يقل مقاسها عن 2,5 مكرون)
POC	particulate organic carbon	كربون عضوي جسَيْمي
POM	particulate organic matter	مادة عضوية جسَيْمية
ppbv	parts per billion by volume	جزء حجمي من مليار
ppm	parts per million	جزء من مليون
ppmv	parts per million by volume	جزء حجمي من مليون
PPN	peroxypropionic nitric anhydride	أنهيدرايد نتروجيني لبروبين البروكسيد
PSC	polar stratospheric clouds	غيوم ستراتوسفيرية قطبية
PTFE	polytetrafluoroethene	فلوريد الإيثان الرباعي المتعدد
PVC	polyvinyl chloride	كلوريد متعدد الفينل
pzc	point of zero charge (pH_0)	نقطة الشحنة الصفرية
RIRF	relative instantaneous radiative forcing	الشد الإشعاعي الآني النسبي
RPP	reductive pentose phosphate (cycle)	فوسفات البنتوز المُختزل (دورة)
RSP	respirable suspended parliculates	جسيمات معلقة قابلة للاستنشاق
RVP	Reid vapour pressure	ضغط بخار رايد
SAR	sodium absorption ratio	نسبة امتصاص الصوديوم
SOLVE	Stage III ozone loss and validation experiment	تجربة نقص الأوزون والتحقق منه Stage III
SOF	soluble organic fraction (of diesel fuel)	جزء عضوي منحل (من وقود الديزل)
SPF	sun protection factor	عامل الحماية من الشمس
SPM	solid particulate matter	مادة جُسيْمية صلبة
SS	suspended solids	معلقات صلبة
TCE	trichloroethylene	كلوريد الإيثيلين الثلاثي
TDF	total dustfall	هطل الغبار الكلي
TN	total nitrogen	نتروجين كلي
TOC	total organic carbon	كربون عضوي كلي
TOMS	total ozone mapping system	نظام رسم مخطط الأوزون الكلي

TP	total phosphorus	الفوسفور الكلي
TS	total solids	المواد الصلبة الكلية
TSP	total suspended particulate	الجسَيْمات المعلقة الكلية
TSS	total suspended solids	المعلقات الصلبة الكلية
UF	urea formaldehyde (polymer)	فورمالديهايد اليوريا (بوليمر)
UV	ultraviolet	فوق بنفسجي
VOC	volatile organic compound	مركب عضوي طيار
zpc	zero point of charge (pH_0)	نقطة الشحنة الصفرية

الإصدار الثاني

يجب النظر إلى الأرض على أنها سفينة فضاء صغيرة مزدحمة إلى حدٍّ ما ومجهولة المصير، وعلى البشر أن يجدوا ذلك الخيط الرفيع لطريقة العيش في وسط الدورة الدائمة التكرار لتحوّلات المادة. في سفينة الفضاء، ليس ثمة من مداخل أو مخارج، ولذا يجب أن يدور الماء عبر الكلى والطحالب، وكذلك يجب أن يدور الغذاء والهواء. وفي سفينة الفضاء، لا توجد مجاري صرف صحي، ولا مستوردات من الخارج.

لقد كان عدد سكان الأرض حتى الآن صغيراً بحيث إنه لم يكن علينا أن نعتبر الأرض سفينة فضاء. وكان بإمكاننا النظر إلى الجو والمحيطات، وحتى التربة، على أنها خزانات غير قابلة للنضوب نستطيع الاستجرار منها وفقا لرغباتنا، ونستطيع تلويثها بإرادتنا. إلا أن ثمة ناقوس خطر يُقرع... فنحن نُحدِث أضراراً في هذه السفينة الصغيرة الثمينة لا يمكن إصلاحها.

ك. إ. بولدينغ (K.E. Boulding)(*)

1966

(*) رجل اقتصاد ومعلم وناشط سياسي وشاعر ورجل دين بريطاني عاش في الفترة 1910–1993 (المترجم).

الفصل الأول

كيمياء البيئة

Environmental Chemistry

يمكن القول إن تاريخ الأرض قد بدأ قبل 4.6 مليار سنة. ولأسباب غير واضحة، بدأت غيمة مكونة من جسَيْمات جزيئية متجوّلة في المجرة، معظمها من الهيدروجين، بالانقباض والتدويم بسرعة متزايدة. ومع تزايد الطاقة الثقالية، استمر الانقباض بالتسارع وتولَّدت مقادير هائلة من الحرارة. وخرجت الحرارة في البداية إلى الفضاء، وفيما بعد، أُسِرت ضمن حدود جسم مركزي، على شكل نجم أوّلي (protostar) غدت نواته كثيفة وحارة. وأدى تحرر الطاقة الهائلة إلى تأيُّن الهدروجين ضمن أسخن المناطق. وتحولت النواة الهدروجينية إلى وقود لتفاعلات اندماج نووي حراري ذاتية البقاء حافظت على درجة حرارة داخلية تزيد على مليون كلفن.

كان من الممكن لكرة الغاز الساطعة تلك التي تكوَّنت بهذه الطريقة أن تكون أي نجم من النجوم المألوفة، أما بالنسبة إلينا، فهي ليست إلا الشمس. وتركت نواة المادة السريعة الدوران، التي انقبضت لتكوِّن الشمس، في محيطها مادة أخرى اتخذت شكل قرص يُعرف *بالسديم الشمسي* (solar nebula). ومع برودة جسَيْمات السديم البعيدة عن الشمس، بدأت غازات في ذلك الجزء من المنظومة الشمسية بالتفاعل معاً لتكوين مركَّبات، وتكاثفت بعض الذرات والجزيئات لتكوِّن مزيداً من الجسَيْمات، وشدَّتها التصادمات فيما بينها مع مرور الزمن تدريجياً بعضاً إلى بعض لتكوِّن أجساماً صلبة تُعرف بالكويكبات. وفي النهاية، ومع المزيد من الاندماج، نمت الكويكبات الصغيرة لتصبح بحجم كأحجام الكواكب الحالية يمكِّن من نشوء جو فيها. وحصلت تفاعلات ضمن الجو، وبينه وبين

الأطوار الصلبة والسائلة للكواكب اليافعة، وحدَّدت العناصر التي كانت موجودة، والتجاذبات المتبادلة فيما بين تلك العناصر، وبرودة المنظومة الأجناس الجزيئية التي تكوَّنت فيما بعد.

وكانت الأرض واحداً من تلك الكواكب.

تاريخ الأرض القديم (Early earth history)

في تلك الحقبة المبكرة من عمر الأرض، تألفت المواد الصلبة التي وُجِدت في باطنها من الحديد وخلائطه، في حين أن قشرة الأرض الصلبة تألفت بمعظمها من أكاسيد وسليكات المعادن. وتألفت غازات الجو الرئيسية في تلك الحقبة من الهدروجين الثنائي والنتروجين الثنائي وأحادي أكسيد الكربون وثنائي أكسيد الكربون. ومع مرور الوقت، ضاع معظم جو الأرض في الفضاء، وفي نفس الوقت أخرجت الظواهر البركانية المستمرة غازات إلى السطح تفاعلت لتكوِّن أجناساً غازية جديدة أخرى. وكان الأكسجين وفيراً، أما الأكسجين الثنائي الحر، فلم يكن موجوداً. فقد كان هذا العنصر بكامله موجودا بصيغة مركَّبة مع بعض المعادن أو بصيغة ثنائي أكسيد الكربون في الجو.

وفي وقت مبكر جداً من تاريخ الأرض أيضاً، تكوَّن الماء على الأرجح بتفاعلات من قبيل:



$$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O \qquad (1.1)$$



$$H_2 + CO_2 \rightarrow CO + H_2O \qquad (2.1)$$

يحتاج هذان التفاعلان إلى وجود محفِّزات كي يحصلا بمقدار كبير، وكانت تلك المحفِّزات متوفرة على شكل أكاسيد معدنية على سطح الأرض البدائية.

ربما كان الماء الذي ملأ البحار القديمة حامضياً، ويعود ذلك جزئياً إلى أول أكسيد الكربون المنحل فيه، إضافة إلى حمض كلور الماء (HCL) والأجناس الكبريتية

التي كانت من مكوِّنات الجو الضئيلة الأثر. والحموض التي يُعتقد بأنها كانت كثيفة بقدر يكفي لتوليد عامل حموضة pH=2 تقريباً، ودرجات حرارة المحيطات القديمة الدافئة، كانت كافية لحصول انحلال شديد لمكونات وُجدت في صخورها. والانحلال هو سيرورة معدِّلة للحموضة، لذا ارتفعت قيمة عامل حموضة البحار إلى قيمة تقارب تلك الموجودة في محيطات اليوم (8 تقريبا). وفي نفس الوقت، تزايدت تراكيز المعادن في الماء لتتجاوز أحياناً نواتج انحلال المعدنيات الثانوية (secondary minerals). على سبيل المثال، أدى وجود أجناس الكربونات المنحلة في الماء إلى تكوين رواسب الكلْسايت ($CaCO_3$) الرملية الأولى ومعدنيات الكربونات الأخرى:



$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3 \qquad (3.1)$$

وأثَّر في كيمياء المحيطات كثيراً أيضاً انبعاث الغازات المستمر من تحت الماء ومن الثورات البركانية.

وأدت الأنشطة البركانية، مع انبثاق الصخور وتجعدها بسبب حركة الصفائح التكتونية، والحت الفيزيائي والكيميائي وعمليات الترسُّب جميعاً إلى تغيير طبيعة قشرة الأرض خلال الحقب الطويلة من تاريخها القديم.

بدايات الحياة (The beginning of life)

نظراً إلى عدم وجود أكسجين حر في الجو القديم، لم يكن تكوُّن الأوزون ممكناً. لذا كان الجو حينئذ شفافاً لِطَيْفٍ واسعٍ من أشعة الشمس تضمن مقداراً كبيراً من الضوء فوق البنفسجي. ومكَّنت هذه الأشعة العالية الطاقة، مع محفِّزات التفاعل، من تركيب مركَّبات عضوية بسيطة مثل الميثانول والفورمالديهايد.



$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH \qquad (4.1)$$



$$CO + H_2 \rightarrow HCHO \qquad (5.1)$$

لقد تكوَّنت هذه المركَّبات وغيرها من الأجناس التي من قبيل الـــ NCH و NH_3 و H_2S وكثير غيرها، في وقت مبكر جداً من تاريخ الأرض. وتعرَّض بعض الجزيئات الصغيرة إلى مزيد من التفاعلات لتكوين مركَّبات أكثر تعقيداً، ومنها الحموض الأمينية والببتيدات البسيطة.

ومن المعروف أن صيغاً للحياة بدائية جداً كانت قد تطوَّرت في حقب قديمة قبل 4 مليارات عام. واستعمَلت الخلايا الأولى جزيئات لاعضوية بسيطة مادة أولية لتركيبها، وعاشت طبعاً في بيئة خالية من الأكسجين الحر. ومع التعقيد المتزايد، قبل نحو 3.5 مليار سنة، طوَّرت بعض الخلايا مقدرة على التركيب الضوئي، وهو تفاعل أطلق أكسجيناً إلى الجو:



$$CO_2 + H_2O \rightarrow \{CH_2O\} + O_2 \qquad (6.1)$$

وفي البداية، زال الأكسجين الحر فور تكوُّنه، وذلك بتفاعله مع مواد سطح الأرض. لكنْ مع تزايد أعمار النباتات المائية، بدأ الأكسجين الحر بالتراكم، وقبل نحو ملياري سنة من الآن، أصبح من الممكن وصف البيئة على سطح الأرض بأنها مؤكسِدة من حيث المبدأ. وأصبح ثاني أكسيد الكربون، تدريجياً غازاً غير ثانوي في الجو. وأدى وجود الأكسجين الحر إلى تكوين الأوزون الذي عمل جزئياً على حجب المكونات العالية الطاقة الموجودة في أشعة الشمس من الوصول إلى سطح الأرض. وفتح هذا الباب أمام إمكان نشوء الحياة على سطح الأرض.

الأرض الحالية (The recent earth)

لقد كان نشوء الحياة والجو المؤكسِد هما المهيمنان على التغيُّر من البيئة البدائية إلى البيئة الحالية، في حين أن كثيراً من خصائص تركيب الأرض بقي ثابتاً نسبياً على مدى المليار سنة السابقة. ومع ذلك يجب ألّا نترك انطباعاً بأن سيرورات الحياة والجيولوجيا بقيت ساكنة في أثناء تلك المدة. فعلى النقيض من ذلك، تُعتبر الأرض منظومة متغيرة تحصل فيها تأثيرات متبادلة، بين سيرورات من قبيل البراكين وحركة

الصفائح التكتونية والتبدُّل المناخي والحت والترسُّب والتطوُّر المستمر للحياة، أدت إلى تكوين البيئة التي نعيش فيها الآن. وعندما تطرأ تغيُّرات على أحد المكونات من خلال التأثيرات المتبادلة والتغذية الراجعة، تحصل تغيُّرات في الأرض برمتها.

ومع ذلك، ومنذ نحو مليار سنة حتى الآن، بقي متوسط تركيب الجو والمحيطات واليابسة، من حيث المكونات الرئيسية، ثابتاً نسبياً. يبيِّن الجدول 1.1 بعض الخواص الفيزيائية الهامة لأرضنا الحالية.

الجدول 1.1 بعض الخواص الفيزيائية الهامة للأرض اليوم(*)

الكتلة (kg)	5.98×10^{24}		
القطر (m)	6.38×10^{6}		
الكثافة (kgm^{-3})	5520		
البعد عن الشمس (km)	1.5×10^{8}		
درجة حرارة السطح (K)	290		
	الجو	**المحيطات**	**اليابسة**
الكتلة (kg)	5.27×10^{18}	1.37×10^{21}	
مساحة السطح (m^2)		3.61×10^{14}	1.48×10^{14}
الكثافة التقريبية (kgm^{-3})	1.3 (عند سطح الأرض، $0^\circ C$)	1030	2700 (صخور سطحية)
المكونات الرئيسية	N_2، O_2، H_2O، Ar	H_2O، أجناس منحلة Na^+، Cl^-، SO_4^{2-}، Mg^{2+}	Si، O، Al، Fe، Ca (على شكل سليكات وأكاسيد وكربونات.. إلخ)

(*) ثمة معلومات إضافية عن طبيعة الأرض في الملاحق أ–1 إلى أ–3.

1.1 مضمون هذا الكتاب (The subject matter of this book)

أنظمة كيمياء البيئة ومحيطها

(Systems and surroundings in environmental chemistry)

نعرِّف الكون، وفقاً لمصطلحات الثرموديناميك، بأنه يتألف من منظومة (system) ومحيطها (surroundings). والمنظومة هي جزء الكون الخاضع للاستقصاء المباشر، في حين أن المحيط يضم كل شيء خارج المنظومة. يمكننا استعمال هذا المفهوم مثلاً حين تحرِّي سيرورة كيميائية من قبيل سيرورة إنتاج فينول خماسي الكلور pentachlorophenol PCP الحافظ للخشب. إن المنظومة، المتمثلة من حيث المبدأ بما يحصل في مفاعل المعمل، تخضع لاستقصاء الكيميائيين الذين يطورون ويستمثلون تفاعلات التركيب الملائمة، والمهندسين الذين يصممون ويبنون مرفق التصنيع. تاريخياً، ومع تزايد القلق على المحيط، بُذِلت جهود كثيرة لتحرِّي خواص المنظومات. وفي مثالنا، حينما يتحرك العلماء خارج المعمل ويوجهون انتباههم إلى تأثير السيرورة الصناعية في المحيط من حيث توليد الـــ PCP أو إطلاق منتجات ثانوية من قبيل الدايوكسين dioxin، يُصبح الموضوع عندئذ واحداً من مواضيع كيمياء البيئة.

يمكننا متابعة مثالنا بالانتقال من التصنيع إلى الطرف الآخر من الطيف العلمي حيث نتحرَّى الآليات التي تَدخُل بها كيماويات من قبيل الدايوكسين في كائن حي، والتحولات الكيميائية الحيوية التي تتعرض لها، ونمط سلوكها الجزيئي، وطرائق إزالتها. حينئذ، يصبح ذلك الكائن منظومة تمثل موضوعاً يدرسه علماء الأحياء والكيمياء الحيوية وخبراء السموم، وما يحصل في محيط المنظومة، من قبيل انتقال الدايوكسين وتفاعله مع التربة والماء وتفكُّكه..إلخ، يكون موضوعاً من مواضيع كيمياء البيئة.

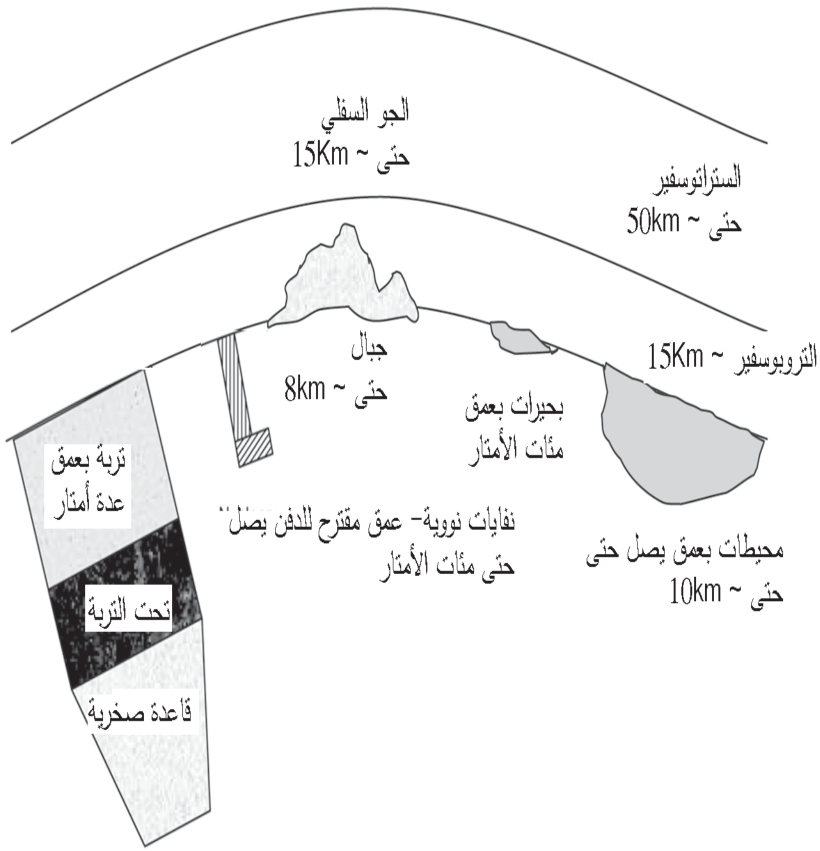
بعبارة أبسط، كيمياء البيئة هي كيمياء المحيط المتمثل بالكون دون المنظومة.

تحت ضوء هذا المفهوم الواسع جداً لكيمياء البيئة، يجب أن يكون المدى الفيزيائي لذلك المحيط واضحاً لنا. فانطلاقاً من المكان الذي يعيش الإنسان فيه، يمكننا الانتقال إلى

الداخل باتجاه مركز الأرض. هنا سوف نجد تحت طبقة رقيقة نسبياً من قشرة الأرض بضع سيرورات كيميائية تؤثر في البيئة، على مدى زمني يساوي على الأقل سنوات أو حتى ألوف السنوات. ويمكن لسماكة هذه الطبقة أن تساوي متراً واحداً حين الاهتمام بسيرورات التربة الكثيرة، أو أن تصل حتى عشرات الأمتار في حالة البحيرات، أو بضعة كيلو مترات في حالة المحيطات أو حالات التخلُّص من النفايات النووية. لكن سماكة هذه الطبقة، حتى عند أكبر قيمة لها، لا تساوي إلا جزءاً صغيراً من نصف قطر الأرض البالغ 6380 كيلو متراً (الشكل 1.1).

وبالتحرك نحو الخارج إلى الجو (الغلاف الجوي atmosphere) فوق سطح الأرض، تحصل سيرورات معقدة تدعم وتدعمها تفاعلات مقترنة بالأرض. ويحصل كثير من هذه السيرورات عند ارتفاعات منخفضة، إلا أننا نعلم أن التفاعلات الكيميائية التي تحصل عند ارتفاعات تزيد على 30 كيلو متراً شديدة الأهمية أيضاً للحفاظ على الأرض.

لذا، ومن بين المحيط الكلي الهائل للكون، فإن الطبقة الرقيقة التي لا تتجاوز سماكتها 50 كيلومتراً، والتي تمتد من تحت سطح الأرض بقليل حتى ارتفاعات عالية من الجو، تمثِّل موضوع معظم ما نتحدث عنه في سياق كيمياء البيئة. وهذا المحيط الجزئي، برغم كونه محدوداً، كبير جداً وشديد التعقيد مقارنة بالمنظومات الصغيرة المسيطر عليها التي يهتم بها الكيميائيون عادة في مخابرهم. وبناء على ذلك سوف نقصر اهتمامنا في كثير من الأحيان على أجزاء محدودة معينة منه، من قبيل جو بناء أو بحيرة صغيرة أو طبقة معينة من التربة، وعندما نفعل ذلك نكون قد حوّلنا عملياً ذلك الجزء من المحيط إلى منظومة جديدة. إلا أننا يجب ألّا نغفل عن حقيقة أن كل جزء صغير من البيئة مرتبط بالأجزاء الأخرى، وهي جميعا تمثل معاً كياناً مترابطاً.



الشكل 1.1: البيئة بالقرب من سطح الأرض (المقاييس النسبية غير حقيقية).

مضمون هذا الكتاب

كُتب هذا الكتاب لتوفير الأساس الكيميائي اللازم لفهم محيطنا، أي بيئة الأرض. وفي ضوء ذلك، تجب الإشارة إلى أن ثمة عدة مواضيع هامة لا يتطرق إليها هذا الكتاب بالتفصيل.

ليس هذا كتاباً عن التحليل البيئي (environmental analysis)، مع أن كل موضوع بيئي تقريباً تجري مناقشته هنا يعتمد على معلومات تأتي من التحليل. وغالباً ما

تعتمد جودة المناقشة على جودة البيانات المتوفرة. ولهذا السبب، تُعتبر الكيمياء التحليلية محورية لفهمنا للبيئة. وليس التحليل سهلاً البتة. فتحديد مقادير الأوزون أو أكاسيد الآزوت في الجو الأوسط القريب، على ارتفاع 25 كيلو متراً، يتطلب تجهيزات قياس وتحليلات معقدة. وتحديد تركيز الزئبق المتاح لسمكة في كمية من الماء يتطلب تحليلاً دقيقاً، إضافة إلى تعليل معقول لمغزى النتائج. إن الكيمياء التحليلية البيئية موضوع كبير قائم بذاته، ولن نقدِّم في هذا الكتاب سوى إشارات إليه.

ليس هذا الكتاب كتاباً عن علم السُّمِّية البيئية (environmental toxicology). فإن أحد أسباب قلق قاطني الأرض في القرن الحادي والعشرين على البيئة، هو أن تلوثها وتدهورها يؤثِّران حتماً في حياة الناس، وإن المفاعيل السامة المباشرة، والآليات التي تحصل بها، ومقادير السموم التي تؤثِّر في الأحياء، وعلى وجه الخصوص البشر، هي مواضيع علم السمّيّة. لذلك، سيهتم هذا الكتاب عموماً بسلوك السموم الكيميائي خارج المتعضيات، وسوف نقدم في مواضع عدة مناقشة مختصرة لمبادئ السمِّية الأساسية، ومنها العوامل التي تؤثِّر في طرائق تقدير كميات السموم الموجودة في البيئة الحيوية وطرائق تناولها.

وليس هذا الكتاب كتاباً عن حماية البيئة أو التحكم بها (environmental control)، أي عن التقانات التفصيلية التي تمنع التلوث أو تقضي عليه، ومنها المبادرات الهامة المتضمَّنة في "الكيمياء الخضراء Green Chemistry"، أو عن التشريعات والقوانين التي تضع حدوداً لمستويات التلوث والتوصيات بشأنها. تُعتبر هذه التقانات مواضيع أساسية أيضاً تجب دراستها إذا أُريدَ لعلم البيئة أن يكون أكثر من مجرد دراسة نظرية. سوف نهتم بالكيمياء التي تمثل أساساً للقرارات التشريعية والتصاميم الهندسية التي تحدّ من التلوث، إلا أننا لن نستقصي تلك القرارات والتصاميم بالتفصيل.

أخيراً، ليس هذا الكتاب كتاباً عن علم البيئة (environmental science) من منظوره الواسع. تحاول كتب علم البيئة التعرض إلى المجال الكامل لموضوع ما، وهي تتطلب مادة كبيرة من علم المناخ والجيولوجيا وعلم الأحياء وغيرها. وبغية تضمين تلك المواضيع في الكتاب، سوف نشير إليها وإلى غيرها، لكن بدون إسهاب، برغم أهميتها.

يمكننا الآن النص على الغرض من استقصائنا الحالي لكيمياء البيئة. لقد كتبنا هذا الكتاب لتوفير الأساس الكيميائي اللازم لفهمنا لمحيطنا المتمثل ببيئة الكرة الأرضية. وركَّزنا الاهتمام في تركيب البيئة الطبيعية والسيرورات التي تحصل فيها وأنواع التغيرات التي تنجم عن الأنشطة البشرية. وأدرجنا كثيراً من الأمثلة لتوضيح المبادئ المعروضة، واخترنا تلك الأمثلة من حالات من مختلف أنحاء العالم، لأن كيمياء البيئة تمثل موضوعاً عالمياً حقاً. ومع ذلك، يبقى كثير من أنواع المسائل الهامة التي لن نتطرَّق إليها. فليس من أهداف هذا الكتاب توفير مجموعة كاملة من القضايا البيئية، بل توفير أرضية كيميائية لتكون أساساً لفهم قضايا من ذلك القبيل.

2.1 التركيب البيئي (Environmental composition)

حين نُعلِّم كيمياء عنصر أو مركَّب معين موجود في البيئة، نبدأ عادة برصد مكان وجوده وقياس تراكيزه في ذلك الموضع. وهنا تجب الإجابة عن عدة أسئلة. ما هي المواد التي يقترن بها ذلك العنصر أو المركَّب الكيميائي؟ هل تركيزه طبيعي، أم عالٍ أم منخفض على نحو غير معتاد؟ هل هو سام؟ ثم، إذا كانت ثمة جوانب تنطوي على مشكلات بيئية بسبب التراكيز العالية، كان علينا استقصاء أسباب تلك المستويات المرتفعة. والثاليوم مثال لافت.

نشأ في الآونة الأخيرة اهتمام كبير بكيمياء الثاليوم البيئية. فقد وُصف ذلك العنصر بأنه غامض بسبب "شخصيته الكيميائية" المحيّرة إلى حد ما. ففي حين أنه يمثل أثقل عنصر ضمن المجموعة 13 من الجدول الدوري، فإن أكثر حالات أكسدته شيوعاً هي الثاليوم (I)، وكيمياؤه تشابه من نواح كثيرة كيمياء المعادن القلوية. وينجم الاهتمام البيئي به عن كونه ساماً للمتعضيات المائية والبشر والثدييات الأخرى. ونظراً إلى كونه مشابهاً في سلوكه للمعادن القلوية، فإنه يعوِّض عن البوتاسيوم ويسبب اضطرابات استقلابية بتعطيله وظائف إنزيمات وإنزيمات مشاركة هامة. وفي الواقع، ونظراً إلى سميته وإلى أنه عديم اللون والمذاق، فقد اعتُبِر "سمّاً مثالياً".

كل هذا يعني أنه من الضروري معرفة وجود الثاليوم: ما هي مستوياته العادية في الهواء والماء والتربة، وأين يوجد، وما سبب وجوده بمقادير أكبر من المقادير الطبيعية في مواضع وحالات معينة؟

ومن المفاجئ أن الثاليوم عنصر شائع واسع الانتشار ومتجانس التوزُّع تقريباً في البيئة الطبيعية بمتوسط عام في قشرة الأرض يساوي $0.7\,mg\,kg^{-1}$ تقريباً. وفي البيئة المائية، يوجد الثاليوم (I) النقَّال بتراكيز مختلفة، وتبلغ تراكيزه في المواقع غير الملوثة عادة نحو $10\,ng\,L^{-1}$ أو أقل. مقارنة بهذه "التراكيز الطبيعية"، يمكن تحديد المناطق ذات المستويات المرتفعة، وهذا ما حصل في بعض الحالات[1]:

- رُصِدت بالقرب من منجم الفحم في سكوتيا بكندا مستويات من الثاليوم في الماء تزيد على $20\,\mu g\,L^{-1}$.
- تحتوي مخلفات منجم ذهب في نفس المنطقة تراكيز ثاليوم تصل حتى $3.5\,mg\,kg^{-1}$.
- جرى قياس تراكيز ثاليوم تساوي وسطياً $20\,mg\,kg^{-1}$ في التربة في جنوب شرقي ضاحية غويزهو في الصين، وهي منطقة معدنيات غنية بالثاليوم.

ليس قياس مثل هذه التراكيز سوى بداية لدراسة في كيمياء البيئة، إلا أنها غالباً ما تُعتبر بداية جوهرية لأنها تمثل أساس دراسات أعمق للسيرورات ومفاعيلها.

توزُّع الأجناس (Species distribution)

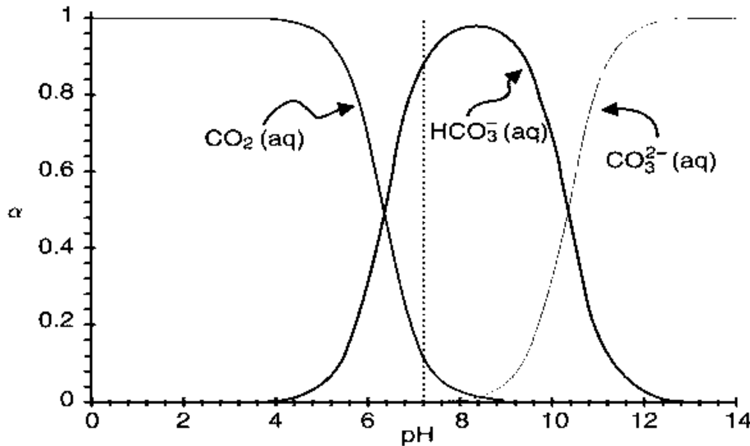
من المفيد في كثير من الحالات القيام بأكثر من مجرد قياس تركيز عنصر أو مركَّب معين في عيّنة بيئية. فمعظم المواد يمكن أن توجد بأكثر من صيغة واحدة، ويُعدُّ وصف توزُّع الأجناس لتلك المواد جانباً هاماً من وصف التركيب. وفي بعض الحالات، تُستعمل طرائق تحليل متطوِّرة معقدة لتمييز الأنواع في العينة البيئية. ومن الممكن أيضاً اللجوء إلى استعمال

[1] V. Cheam, "Thallium Contamination of Water in Canada," *Water Quality Research Journal of Canada*, vol. 36 (2001), pp. 851-877; H. K. T. Wong, A. Gauthier, and J. O. Nriagu, "Dispersion and Toxicity of Metals from Abandoned Gold Mine Tailings at Goldenville, Nova Scotia, Canada," *Science of the Total Environment*, vol. 228, no. 1 (1999), pp. 35-47, and Z. Zhang [et al.], "Thallium Pollution Associated with Mining of Thallium Deposits," *Science in China* (Series D), vol. 41 (1998), pp. 75-81.

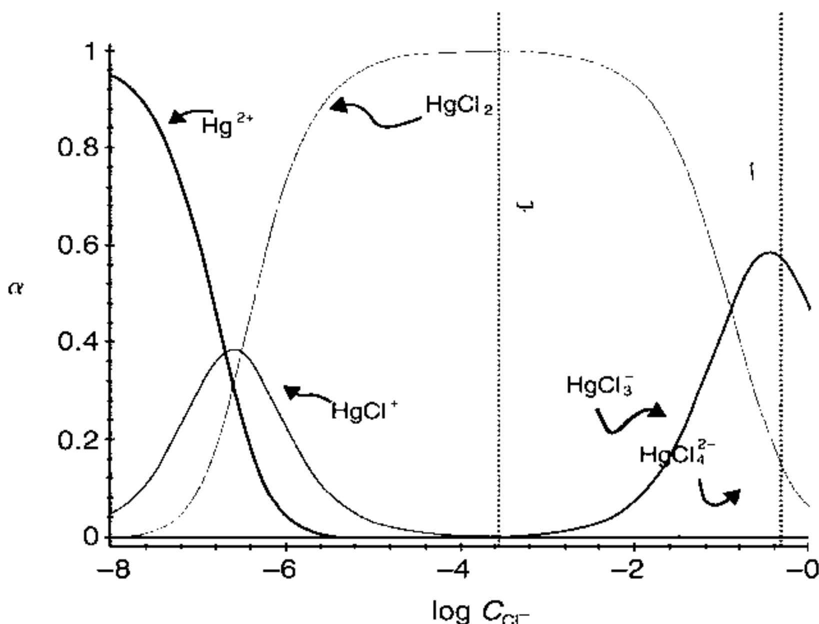
منحنيات التوزُّع البيانية، التي توجد منها أنواع كثيرة مختلفة، بوصفها أدوات مساعدة لتحديد توزُّعات الأجناس. يبيِّن الشكلان 2.1 و3.1 مثالين لتلك المنحنيات لأجناس الكربونات والزئبق في الماء. في حالة الكربونات، رُسِم التوزُّع باعتباره تابعاً لعامل حموضة الماء pH، وفي حالة الزئبق رُسِم التركيب بوصفه تابعاً لتركيز أيونات الكلور. لذا تكون تلك المنحنيات البيانية محدودة بالمتغيرات المختارة لحسابها.

تقوم منحنيات التوزُّع البيانية على بيانات تحليلية جزئياً لكل من توزُّعات أجناس معينة في العيّنات البيئية ولثوابت التوازن الثرموديناميكي ذات الأنواع المختلفة. على سبيل المثال، يعتمد منحني الكربونات البياني على معرفة ثابت الاتحاد association لثاني أكسيد الكربون المائي والماء، إضافة إلى ثوابت التفكُّك dissociation الحمضية لحمض الكربون. لذا تعتمد صحة منحني التوزُّع البياني على توفر البيانات الثرموديناميكية المناسبة وجودتها، وعلى الفرضية البالغة الأهمية (وذات الإشكالية) المنطوية على أن المنظومة الطبيعية المعنية موجودة في حالة توازن ترموديناميكي.

يمكِّننا الخط العمودي في الشكل 2.1 عند القيمة $pH = 7$ من تقدير نسب الأجناس عند تلك القيمة. يمثِّل ثاني أكسيد الكربون المائي نحو 16% من جميع أجناس الكربونات، وتمثل كربونات الهدروجين 84%، في حين أن نسبة الكربونات ضئيلة جداً.



الشكل 2.1: توزُّعات أجناس الكربونات بوصفها توابع لعامل الحموضة pH. تساوي قيمة α نسبة جنس معين في العينة الكلية $\alpha = \frac{[\text{individual species}]}{[\text{all species}]}$.



الشكل 3.1: توزُّع أجناس كلور الزئبق بوصفه تابعاً لتركيز أيونات الكلور $C_{cl}-(mol\,L^{-1})$. تمثل قيمة α نسبة الزئبق بصيغة معقَّد معين.

يشير الخط العمودي (أ) في الشكل 3.1 إلى المحيطات التي تحتوي على تركيز كلي للكلور يساوي $0.56\,mol\,L^{-1}$. وتُري المنحنيات أن الـ $HgCl_4^{2-}$ يمثل 28% من أجناس الزئبق، ويمثل $HgCl_3^-$ 56%، ويمثل $HgCl_2$ 16%. ويوافق الخط (ب) ماء بئر تركيز أيونات الكلور فيه يساوي 9.5 ppm حيث الجنس الوحيد المهيمن هو $HgCl_2$.

يُحدِّد توزُّع الجنس الخاص بعنصر معيّن سلوكه في البيئة، ويمكن أن يكون عاملاً رئيسياً في التأثير بالوفرة الحيوية. في حالة الثاليوم، أكثر الأجناس شيوعا في الماء هو أيونات الثاليوم (I) النقالة والقابلة للانحلال في الماء، لكن إذا تأكسد ليصبح ثاليوم (III)، فإنه يتحول على الأرجح إلى جنس غروي لا ينحل في الماء ويمكن لجزء منه أن يترسَّب. أما الزئبق، فيتمثل في البيئة المائية بجنس لاعضوي في حالات الأكسدة 0 و +1 و +2 تبعا للمُرجِع المؤكسد والظروف الأخرى. أما الجنس الرئيسي الموجود في السمك فهو الزئبق المُميْتَل (methylated) جزئيا CH_3Hg^+ الذي يتولَّد ضمن الرواسب بواسطة سيرورات مكروية حيوية متنوعة. وهذا الجنس سام لكل من السمك والحيوانات

الأخرى (ومنها البشر) التي يمكن أن تأكل السمك. من ذلك يتضح أنه يجب الانتباه، ليس إلى مقدار الزئبق الموجود في العينة فحسب، بل إلى توزُّع صيغه في تلك العينة أيضاً.

3.1 السيرورات الكيميائية (Chemical processes)

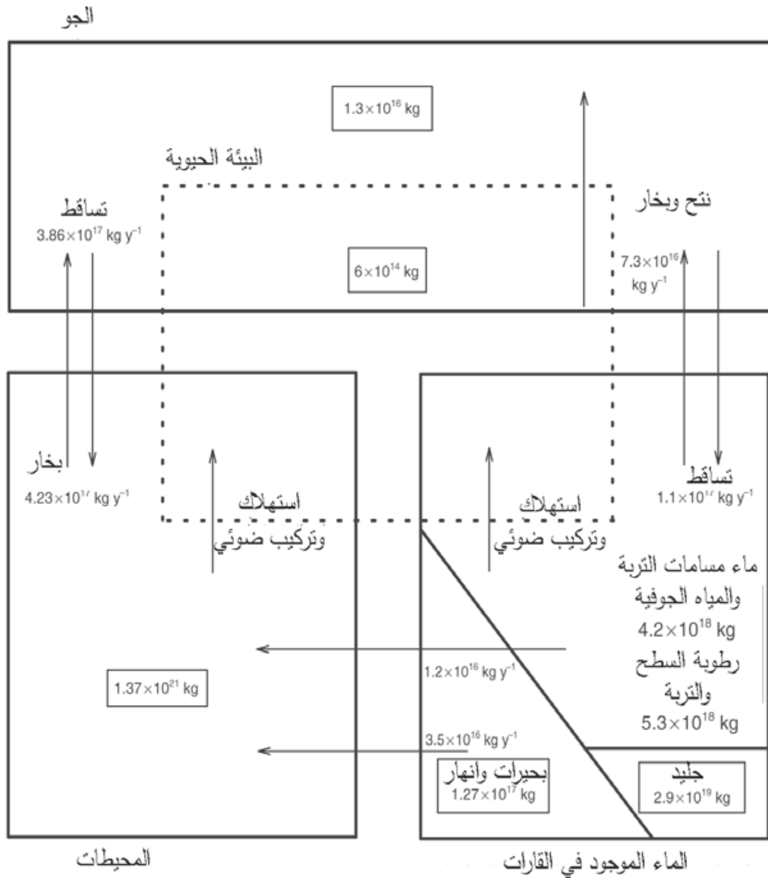
تُعتبر معرفة تركيب قسم معين من البيئة نقطة البداية لوصف كيمياء البيئة. لكن إذا توقفنا هنا، فإن ذلك ينطوي على أن المنظومة ساكنة، وهذا غير صحيح طبعاً. فثمة كثير من السيرورات الفيزيائية والكيميائية والحيوية التي تعمل ضمن مكونات البيئة المختلفة وتربط فيما بينها. ويمكن للسيرورات أن تكون طبيعية كلياً، وفي الواقع، تلك السيرورات هي التي أسهمت على مدى الأحقاب الجيولوجية في جعل الأرض على الحال التي هي عليه اليوم. لذا فإن الطور الثاني من تطويرنا لفهم كيمياء البيئة يتمثل بمعرفة التفاعلات الكيميائية التي تُعتبر جزءا من السيرورات البيئية.

وبغية تلخيص الخواص الكثيرة للتفاعلات التي تتضمن أجناساً بيئية، نرى أن من المفيد النظر إلى البيئة من خلال أربعة أقسام أساسية هي الجو (البيئة الغازية)، والبيئة المائية، وبيئة اليابسة الصلبة، والبيئة الحيوية (بيئة الأحياء). أول وهلة، تبدو هذه الفئات منفصلة بعضا عن بعض تماما، إلا أنه سوف يتضح أن ثمة أوجه تداخل كثيرة بينها. على سبيل المثال، نحن ننظر إلى التربة عادة على أنها جزء من بيئة اليابسة، إلا أن السلوك الكيميائي لمحاليل التربة وغازاتها يؤدي دوراً رئيسياً في تحديد الخصائص البيئية للتربة نفسها. بعد تحديد أقسام البيئة، يمكننا وصف السيرورات الكيميائية ضمن كل منها، إضافة إلى التفاعلات التي تؤدي إلى الانتقال فيما بينها.

يُري الشكل 4.1 تمثيلاً[2] بيانياً بسيطاً لمنظومة الماء وعلاقتها بالأقسام البيئية المختلفة الأخرى. وبعبارة دقيقة، معظم السيرورات المبينة في هذا المثال هي سيرورات فيزيائية من حيث إنها تتضمن تغيرات طورية، لا تفاعلات كيميائية، إلا أن صيغة الشكل تشابه الصيغ التي توضع لتوضيح العلاقات الكيميائية البيئية.

[2] سوف تُستعمل صيغة هذا المخطط لمنظومات أخرى. انظر مثلاً الشكل 11.14.

يمكِّننا هذا الشكل من تكوين صورة عامة للعلاقات فيما بين الصيغ المختلفة للماء. وهي تبيِّن أيضاً الطبيعة الدورية لكثير من سيروراته الطبيعية. في الحالة المستقرة، تكون أجزاء السيرورة متوازنة وتبقى التراكيز ثابتة، وهذا ما يمكِّننا من حساب مُدد مكوث الماء في حالة معينة. تساوي الكتلة الكلية للماء في الجو في أي وقت 1.3×10^{16} kg تقريباً. وتساوي كتلة الماء الصاعدة إلى الجو مجموع المقدارين $4.23\times10^{17}\,\text{kg y}^{-1}$



الشكل 4.1: دورة الماء. تمثِّل القيم المؤطَّرة المقدَّرة بالكيلو غرام المقدار الكلي في القسم. والقيم المقدَّرة بـ kg y^{-1} هي تدفقات بين الأقسام. اقتُبست القيم من مصادر مختلفة وهي مدرجة في:

Elizabeth Kay Berner and Robert A. Berner, *The Global Water Cycle: Geochemistry and Environment* (Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, Inc., 1987).

و $7.29\times10^{16}\,\text{kg y}^{-1}$ اللذين يمثلان البخار من المحيطات واليابسة. ويُوازن هاتين السيّالتين سيالتا التساقط من الجو على المحيطات واليابسة اللتان تساويان $3.86\times10^{17}\,\text{kg y}^{-1}$ و $1.10\times10^{17}\,\text{kg y}^{-1}$. لذا تكون كتلة الماء الكلية الواردة إلى الجو أو الصادرة عنه $4.96\times10^{17}\,\text{kg y}^{-1}$.

أما مدة مكوث الماء في الجو فتُحسب وفقاً للمثال 1.1.

المثال 1.1 **حساب مدة المكوث**

مدة المكوث = المقدار الموجود في الجو في الحالة المستقرة ÷ السيالة الواردة أو الصادرة

$$\tau = \frac{1.3\times10^{16}\,\text{kg}}{4.96\times10^{17}\,\text{kg y}^{-1}} = 0.0262\,\text{y} = 9.6\,\text{days}$$

هذه هي المدة الوسطية التي يقضيها جزيء الماء في الجو.

تُوفر دورة نموذج المؤطَّرات المبينة في الشكل 4.1 نظرة إجمالية إلى السيرورات الرئيسية التي تصل فيما بين أقسام بيئة الماء الشاملة، وهي تمكِّننا أيضاً من تحديد التفاعلات الهامة ضمن كل قسم على حدة. لكن ثمة كثيراً من التفاصيل التي تخص تفاعلات معينة واللازمة لاستكمال المشهد. على سبيل المثال، يبيِّن الشكل 5.1 وصفاً شاملاً لتوزُّع مصادر المياه في الهند، وهو يُري تفاصيل مصير مياه الأمطار التي تهطل كل سنة في ذلك الجزء من شبه القارة الهندية.

يمكن استعمال المعلومات الموجودة في هذا المخطط، مع البيانات الكيميائية المناسبة، على سبيل المثال، في رسم صورة كاملة للمياه المستعملة في الري، وسوف نرى فيما بعد أن الري هو وجه الاستهلاك الرئيسي للماء في العالم. وتمكِّن البيانات النوعية والعددية مجتمعة من تقدير سيالات الماء الإفرادية، وهذا ضروري لتقدير ديمومة

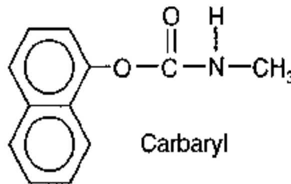
توفر مصادر الماء للزراعة. بالعودة إلى الشكل 5.1، ثمة مصطلحان، هما مصدر و مصرف، هامان ومفيدان في هذه المناقشة البيئية وغيرها. إن مصدر كل الماء في الهند هي الأمطار وفق المبين في أعلى الشكل. وثمة عدة مصارف تمثل المصير النهائي للماء بعد مروره عبر سيرورات مختلفة. في هذه الحالة، المصارف هي المياه السطحية والمياه الجوفية ورطوبة التربة ونتح التنفس النباتي.

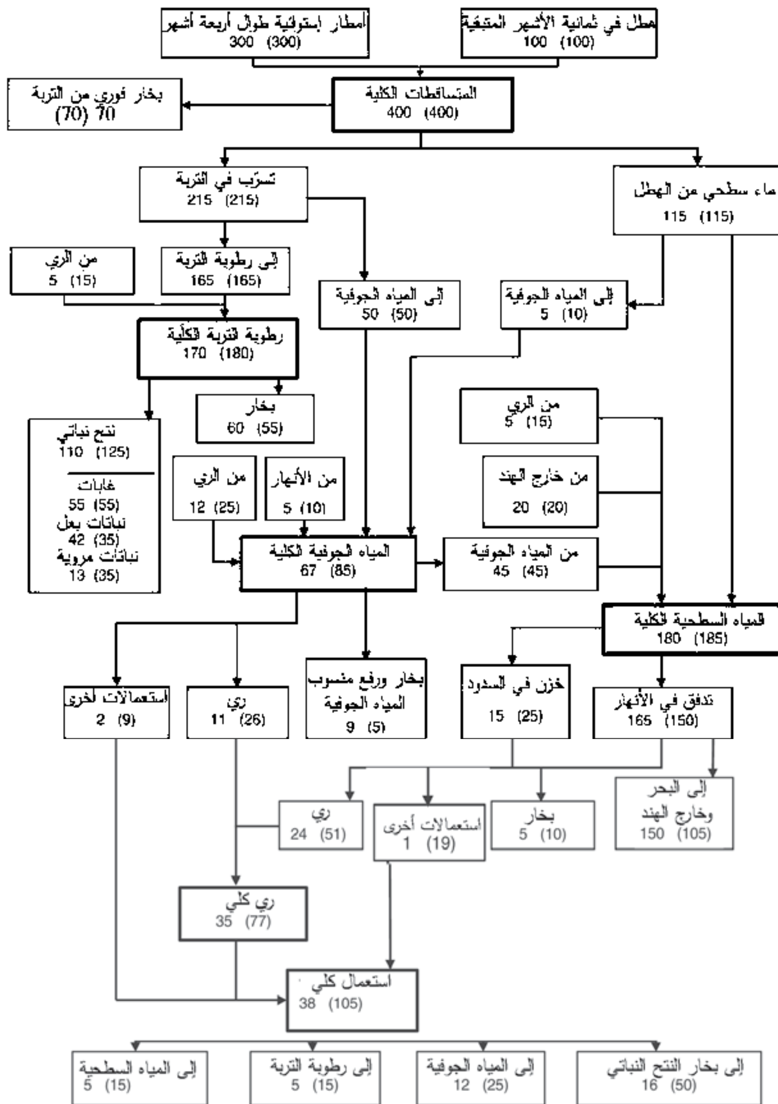
إن وضع وصف سليم للسيرورات البيئية يتضمن التنقل جيئةً وذهاباً بين أجزاء الصورة العامة العريضة بمحتواها الشامل، والوصف التفصيلي المخصص لتفاعلات كيميائية معينة. والدراسات في كل من هذين المجالين تُسهم في زيادة معرفتنا للموضوع، لكن أحد التحديات التي تواجهنا في الكيمياء البيئية هو الجمع ما بين العام والخاص.

4.1 المفاعيل البشرية (Anthropogenic effects)

ثمة وجه ثالث لدراسة كيمياء البيئة هو تحرِّي مفاعيل الأنشطة البشرية في السيرورات الطبيعية. يمكن لهذه المفاعيل أن تكون مأساوية في مناطق معينة عادة، وتسمى بالكوارث. والمثال المفجع هو الانبعاث غير المسيطر عليه لغاز إيزوسيانات الميثيل methyl isocyanate السام الذي حصل بالقرب من بهوبال في الهند في عام 1984.

في الصباح الباكر من الثالث من ديسمبر (كانون الأول) عام 1984، وخارج مدينة بهوبال في وسط الهند، حصل انطلاق كثيف لأربعة أطنان من غاز إيزوسيانات الميثيل ($CH_3-N=C=O$) من خزان في معمل كربيد كان يصنع الغاز منذ عام 1980. وطفا الغاز الكثيف فوق المنطقة المحيطة بالمعمل وقتل ما يزيد على 3800 شخص، وخلَّف ما لا يقل عن 300 000 شخص تأثروا بتعرضهم للغاز، وكانت إصابات بعضهم خطيرة.





الشكل 5.1: مصادر الماء في الهند. القيم مقدَّرة بمليون هكتار متر (الهكتار متر هو حجم الماء اللازم لتغطية 10 000 متر مربع بعمق متر واحد. وهذه قيمة تساوي $10^4 m^3$ أو كتلة مائية تساوي نحو $10^7 kg$). القيمة العددية الأولى من كل زوج من القيم تعود إلى عام 1974، والثانية (بين القوسين) هي تقدير لعام 2025.

المصدر: Centre for Science and Environment, *The State of India's Environment: A Citizen's Report* (India, 1978).

إيزوسيانات الميثيل هو المادة الأولية لصنع مبيد الحشرات الكارباماتي (carbamate)، المعروف بالكارباريل (carbaryl)، وكان قد خُزِن مجمَّداً في خزان تحت الأرض في أحد المواقع في بهوبال. وكان السبب الرئيسي للحادث مجموعة من المشاكل التقنية منها تعطُّل وحدة التبريد، وتسرُّب الماء إلى الخزان، وانخفاض ضغط النتروجين فوق إيزوسيانات الميثيل، وتعطُّل عدة تجهيزات أمان. وكانت ثمة أيضاً عوامل سياسية وتنظيمية وبشرية جعلت تلك الإخفاقات المتعددة تحصل في نفس الوقت[3]. ليس هذا الحدث المأساوي فريداً من نوعه، لكن من حسن الطالع أنه لم يحصل أي تسرب أو انطلاق لغاز بهذه الكثافة والعواقب المميتة في السنوات التي تلت الحادث. ويعود ذلك جزئياً إلى اعتماد برامج طوعية للأمن الصناعي من قبل بعض هيئات الصناعة الكيميائية.

وثمة اضطرابات بيئية أخرى ذات طبيعة تدريجية لا تظهر مفاعيلها إلا على المدى المتوسط أو البعيد فقط. لكن هذا لا يعني أن عواقبها أقل سوءاً. فمثلاً، تُعتبر إمكانية الاحتباس الحراري الناجم عن تراكم غازات الدفيئة في الجو السفلي مصدراً كبيراً للقلق على الحياة على الأرض في القرن الحادي والعشرين. إذا أصبحت العواقب السيئة للاحتباس الحراري حقيقة واقعة، فإن التخلص منها، إنْ كان ذلك ممكناً، يمكن أن يستغرق مدة لا تقل عن مدة تكوُّنها.

وحين استقصاء المفاعيل البشرية المحتملة في البيئة، نعتمد على معرفتنا لكل من التركيب وبيانات السيرورة.

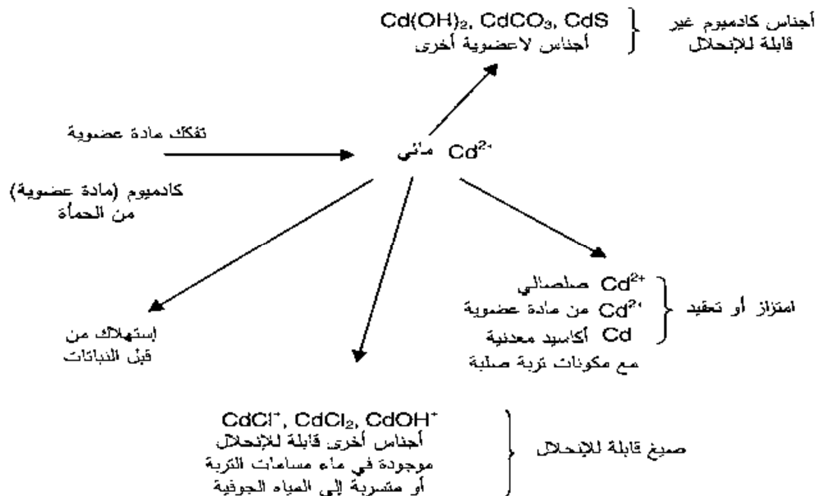
ثمة مثال يمكن أن نواجهه حين تحرِّي المشاكل الممكنة المقترنة باستعمال الحمأة الناتجة عن مرافق معالجة مياه الصرف الصحي لاستصلاح وتسميد التربة للأغراض الزراعية. فهذه عملية شائعة جداً وتنطوي على جوانب مفيدة من حيث تزويدها التربة بمادة عضوية ومقادير ضئيلة من المغذِّيات الرئيسية والثانوية. لكن أحد أوجه القلق من هذا الإجراء هو أن النبات قد يمتص مواد معينة بتراكيز يمكن أن تكون سامة موجودة في الحمأة ويُدخِلها في السلسلة الغذائية. والكادميوم هو أحد العناصر التي تثير الاهتمام من هذه الناحية. توجد في التربة تراكيز طبيعية للكادميوم تقع ضمن مجال من القيم، أما

---

[3] ثمة وصف تفصيلي لقصة هذه الكارثة الصناعية، التي تُعتبر أسوأ كارثة من هذا النوع في التاريخ، في:
Paul Shrivastava, *Bhopal: Anatomy of a Crisis*, Ballinger Series in Business in a Global Environment (Cambridge, MA: Ballinger Pub. Co., 1987).

القيمة الشائعة فتساوي نحو $0.8\mu g\,g^{-1}$. ويُعتقد بأن الكادميوم يوجد بمعظمه على شكل جنس معدني غير عضوي مقترن بطور الصلصال المعدني للتربة. أما حمأة الصرف الصحي فهي مادة متغيرة التركيب وغير متجانسة، والتركيز الشائع للكادميوم فيها يساوي $80\mu g\,g^{-1}$، أي إنه أكبر بنحو مئة مرة من ذاك الذي في التربة. لذا فإن إضافة الحمأة إلى التربة تؤدي إلى نشوء مشكلة سمِّية الكادميوم، ويصبح مقدار الحمأة المضافة مسألة هامة لأنها تحدِّد تركيزه النهائي في التربة. والاهتمام بصيغة الكادميوم في الحمأة، والتي من المحتمل أن تكون مرتبطة بالحاضنة العضوية، ضروري أيضاً. أخيراً، يجب الاهتمام بالتفاعلات الكيميائية الأرضية والكيميائية الحيوية التي سوف يخضع لها الكادميوم المضاف أيضاً. وتتضمن هذه التفاعلات التحوُّلات المتبادلة بين أجناس العنصر العضوية واللاعضوية المختلفة في التربة، وإزالة الصيغ القابلة للانحلال بالماء، وتثبيتها بمبادلة الأيونات أو بسيرورات الامتزاز الأخرى على أطوار التربة الصلبة، واستهلاكها حيوياً بواسطة المتعضيات المكروية أو الكبيرة (الشكل 6.1).

ويعتمد المصير النهائي للكادميوم المضاف على حجم كل تفاعل إفراديا، ومقدار تأثير كل سيرورة في السيرورات الأخرى، والطرائق التي يمكن للبيئة المتبدلة أن تغير التوازن بها.



الشكل 6.1: تفاعلات الكادميوم الكيميائية الحيوية في التربة بعد إضافة مقدار ضئيل منه بوصفه أحد مكونات حمأة الصرف الصحي.

أسئلة فِرمي (Fermi questions)

سوف تجد في بعض فصول الكتاب ما يسمى بأسئلة فِرمي[4] Fermi questions. إن أجوبة هذه الأسئلة تختلف عن حسابات الأمثلة والمسائل المعروضة في نهايات الفصول التي تحتاج عادة إلى معلومات أو بيانات معرَّفة تماما وشديدة التخصُّص لتحديد النتيجة. أما سؤال فِرمي فيتطلب نهجاً مختلفاً. تتطلب أسئلة فِرمي حسابات وتقديرات خشنة من النوع الذي يُجرى على قصاصة ورق في عجالة، وتُستعمل فيها معلومات عامة إلى جانب الحدس والتعليل للخروج بنتائج تقريبية معقولة. ليس ثمة "إجابة دقيقة" لأسئلة فرمي، ومناقشتها ضرورية دائماً لتوضيح ما يدور في ذهن الشخص الذي يقوم بالحساب واستراتيجيته. وفيما يلي سؤال فِرمي الأول في هذا الكتاب. وباعتباره مثالاً، نقترح جواباً له في هذه الحالة فقط.

سؤال فِرمي

ما هو مقدار الوقود الذي يمكن أن يُستهلك في أثناء ساعة ازدحام حركة المرور الصباحية في مدينة كبيرة من مدن أمريكا الشمالية؟ وما هو تأثير ذلك في البيئة المحلية؟ وما هو مدى تشابه هذه الحالة مع تلك التي تحصل في مدينة لها نفس الحجم في أفريقيا؟

- نبدأ أولاً باختيار "حجم كبير" معقول للمدينة، وليكن عدد سكانها مليونَيْ نسمة. من هذا العدد الكلي، يمكن لــ 40% أن يكونوا صغاراً أو مسنين ومتقاعدين، ولذا من غير المرجح أن يقودوا سيارات في أثناء ساعة الازدحام.
- يمكن تقدير أن نصف الــ 60% المتبقين يقودون سيارات في أثناء ساعة الازدحام، للذهاب إلى العمل أو نقل أطفال إلى المدارس أو لأغراض أخرى.

[4] تأخذ أسئلة فِرمي اسمها من اسم الفيزيائي الإيطالي إنريكو فِرمي (Enrico Fermi) الذي كان له دور كبير في تطوير نظرية الكم. تعتمد أسئلة فِرمي على المعرفة الأساسية العامة، والتقدير والتعليل الكمي، والتفاهم بواسطة رياضيات بسيطة، ومهارات الاستجواب. وتحفِّز أسئلة فِرمي استعمال طرائق مختلفة غير مألوفة أحياناً، وتركِّز الاهتمام في عملية حل المسألة، لا في الحصول على الجواب.

يُضاف إلى ذلك أنه يمكن أن تكون ثمة على الطرقات شاحنات وآليات تجارية أخرى، نفترض أن عددها يساوي 100 000 آلية. لذا يكون عدد الآليات الكلي في الشوارع 2 × 0.6 × 0.5 = 0.6 مليون سيارة + 0.1 مليون عربة أخرى.

- والتقدير المعقول، لكن المحافظ، للمسافة التي تقطعها السيارة في الاتجاه الواحد يمكن أن يكون 15 كيلو متراً. لذا تساوي المسافة الكلية التي تقطعها جميع السيارات 0.7 × 15 = 10.5 مليون كيلو متر.

- وبافتراض أن استهلاك الوقود الوسطي (للسيارات بأحجامها المختلفة) يساوي 10 كيلو متر لكل ليتر، يكون الاستهلاك الكلي للوقود 000 100 1 ليتر، أي نحو مليون ليتر.

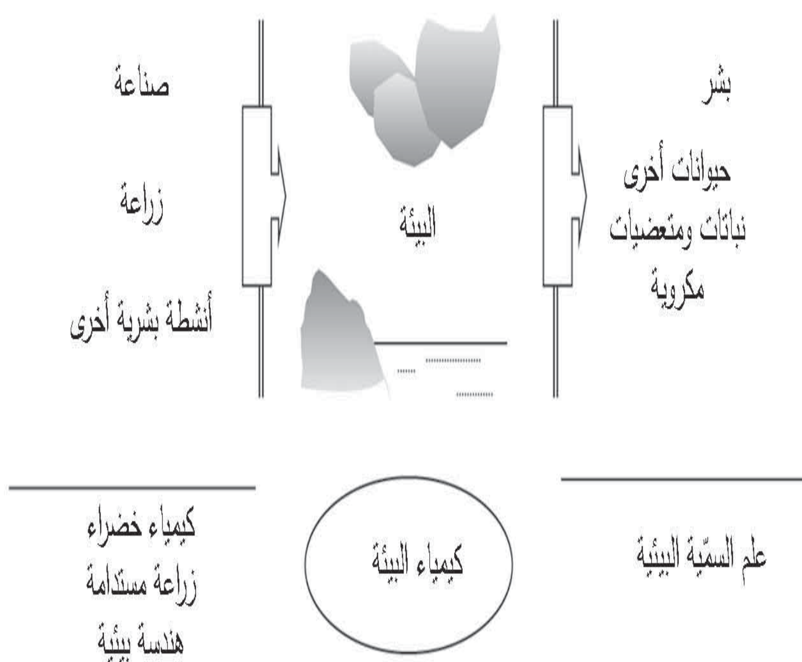
يُسهم إصدار الجُسَيْمات والغازات المتعددة ضمن دخان العادم من جميع السيارات في تدني جودة الهواء في البيئة المحلية، وسوف نصف ذلك بالتفصيل في الفصل الرابع.

أما في أفريقيا، فإن عدد السيارات المتحركة والمسافات المقطوعة أقل كثيراً مما سبق في معظم الحالات. يُضاف إلى ذلك أن ثمة فوارق كبيرة بين المدن. على سبيل المثال، عدد سكان القاهرة أكبر كثيراً من عدد سكان كينشاسا. ومن الجوانب الأخرى التي يمكن أن تؤثر في جودة الهواء طبيعة المناخ وأنواع السيارات والمحركات والوقود، وكلها تختلف في معظم أنحاء أفريقيا عن نظيراتها في الولايات المتحدة الأمريكية.

الخلاصة (In summary)

اشتملت مادة هذا الفصل على كيمياء بيئة الأرض ومحيطها والجو فوق سطحها. ويتضمن ذلك المحيط الهواء (الجو) والماء (البيئة المائية) واليابسة (بيئة اليابسة)، وسوف نتعامل مع تلك البيئات بهذا الترتيب.

وحين دراسة مواضيع بيئية معينة، فإننا سوف نركِّز الاهتمام في الكيمياء الأساسية، ولفعل ذلك من الضروري تحرِّي بعض أو جميع العوامل التي ناقشناها فيما سبق (الشكل 7.1): التركيب، والسيرورات الكيميائية، والاضطرابات الناجمة عن الطبيعة أو عن الأنشطة البشرية. صحيحٌ أن الطريقة المنهجية تتطلب دراسة المواضيع المختلفة إفرادياً بمعزل عن بعضها البعض، إلا أنه يجب أن يبقى في ذهننا دائماً أن ثمة تداخلاً وترابطاً فيما بينها واعتماداً لبعضها على بعضها الآخر. وما هو أكثر أهمية لنا بوصفنا من قاطني هذه الأرض، هو أنه علينا أن نتذكر ونحن ندرس هذا الموضوع الهائل أننا نتشارك جميعاً في بيئة عامة واحدة.



الشكل 7.1: تهتم كيمياء البيئة، المبينة في وسط الشكل، بالطبيعة والسيرورات الكيميائية والمفاعيل البشرية التي تحصل في الجو والبيئة المائية وبيئة اليابسة. وتتجه فروع علم البيئة الأخرى على نحو أكثر تخصصاً نحو الحد من عوامل يمكن أن تكون ضارة ووضع تشريعات لها، أو نحو فهم كيفية تأثير تلك العوامل في الكائنات الحية.

(Additional Reading) مراجع للاستزادة

1. Baird, C. *Environmental Chemistry.* 2nd ed. Salt Lake City, Utah: W. H. Freeman and Co., 1998.

2. Bunce, N. J. *Environmental Chemistry*. 2nd ed. Winnipeg: Wuerz Publishing Ltd., 1994.

3. Eby, G. N. *Principles of Environmental Geochemistry*. Pacific Grove, CA: Brooks/Cole-Thomson Learning, 2004.

4. Manahan, S. E. *Environmental Chemistry*. 7th ed. Michigan: Lewis Publishers, Inc., 1999.

5. Sawyer, C. N., P. L. McCarty, and G. F. Parkin. *Chemistry for Environmental Engineering and Science*. 5th ed. New York: McGraw Hill Companies, 2002.

6. Spiro, T. G. and W. M. Stigliani. *Chemistry of the Environment*. 2nd ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2003.

الجزء الأول

جو الأرض

(The Earth Atmosphere)

عندما تفهم كل شيء عن الشمس
وكل شيء عن الجو
وكل شيء عن دوران الأرض
قد يبقى أَلَقُ غروب الشمس بعيداً عن فهمك

أ. ن. وايتهيد
(*) *A. N. Whitehead* (1926)

(*) رياضي وفيلسوف بريطاني عاش بين عامي 1861 و1947.

الفصل الثاني

جو الأرض

(The Earth Atmosphere)

المواضيع المشمولة

الغلاف الجوي (الجو): تركيبه وضغطه ومناطقه

- مفاعيل الأشعة الشمسية
- التروبوسفير (التروبوسفير)
- حسابات: اعتبارات ترموديناميكية وحركية
- تفاعلات: كيميائية ضوئية (كيمو– ضوئية) وجذور حرة

1.2 جو الأرض: الهواء الذي نتنفسه

(The earth atmosphere- the air we breath)

لا يوجد في عطارد، أقرب كواكب المجموعة الشمسية إلى الشمس، جو تقريباً. وفقدت كواكب الزهرة والأرض والمريخ جميع الغازات التي كانت موجودة عليها إبان تكوُّنها، والأجواء الموجودة فيها الآن نشأت من غازات انطلقت من بواطنها ومن التفاعلات التي حصلت فيما بينها. ويتصف جو كل من تلك الكواكب بكونه فريداً من نوعه. وتوجد في الكواكب الخارجية أجواء عميقة جداً مكوَّنة بمعظمها من الهدروجين والهليوم، ولم يتغير إلا القليل من تركيبها الأصلي الذي ساد حين تكوُّنها.

وجو الأرض هو طبقة رقيقة من الغازات التي تحيط بها. وتتضح رقة هذه الطبقة حينما نعلم أن حيز الجو الذي تحصل فيه معظم الأنشطة البشرية يُضيف ما لا يزيد على 0.3% إلى نصف قطر الأرض. وكيمياء هذا الجو الفريدة، التي تتضمن مركَّبات مثل الأكسجين (وحيد أو ثنائي الذرة) وثاني أكسيد الكربون اللذين يدعمان السيرورات التي تقوم عليها جميع أنواع الحياة، تميزه من أجواء كواكب المجموعة الشمسية الأخرى. يُري الجدول 1.2 المقادير النسبية لأكثر أربعة غازات وفرة في الجو الجاف.

الجدول 1.2 المكوِّنات الرئيسية للجو بالقرب من سطح الأرض(*)

المكوِّن	النسبة المئوية للمزج
نتروجين	78.08
أكسجين	20.95
أرغون	0.93
ثاني أكسيد الكربون	0.0378

(*)تُحسب التراكيز (نسب المزج mixing ratio، هي مصطلح معرَّف لاحقاً) بافتراض أن الجو جاف. يُعتبر الماء خامس مكوِّن رئيسي للجو، لكن تركيزه متغير بين أقل من 0.5 و3.5%.

تبقى نسب مزج (تراكيز، انظر الفقرة 2.3) الغازات الرئيسية ثابتة تقريباً حتى ارتفاع 80 كيلو متراً تقريباً. وسبب هذا الثبات هو أن الطاقة الحركية لجسيمات الغازات تكفي لموازنة أي قوى ثقالية يمكن أن تؤدي إلى هبوطها إلى سطح الأرض. ونظراً إلى أن نسب مزج المكونات الرئيسية ثابتة، فإنه يمكن حساب متوسط الكتلة المولية (Average Molar Mass) $\overline{M}_a$ للجو.

المثال 1.2 **متوسط الكتلة المولية** (Average Molar Mass) **للهواء في التروبوسفير**

$$\overline{M}_a = M_{N_2} \times f_{N_2} + M_{O_2} \times f_{O_2} + M_{Ar} \times f_{Ar} + M_{CO_2} \times f_{CO_2} \qquad (1.2)$$

M و f هما الكتلة المولية والوفرة النسبية لكل مكوِّن. بتطبيق العلاقة على الحيِّز الواقع تحت ارتفاع 80 كيلو متراً من جو الأرض الجاف نحصل على:

$$\overline{M}_{\mathrm{a}} = 28.01\,\mathrm{g\,mol^{-1}} \times 0.7808 + 32.00\,\mathrm{g\,mol^{-1}} \times 0.2095$$

$$+39.95\,\mathrm{g\,mol^{-1}} \times 0.0093 + 44.01\,\mathrm{g\,mol^{-1}} \times 0.00036$$

$$= 28.96\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$$

يجب ألا يُفاجئنا أن الكتلة المولية للغلاف الجوي قريبة من تلك التي للنتروجين N_2 وأكبر منها قليلاً.

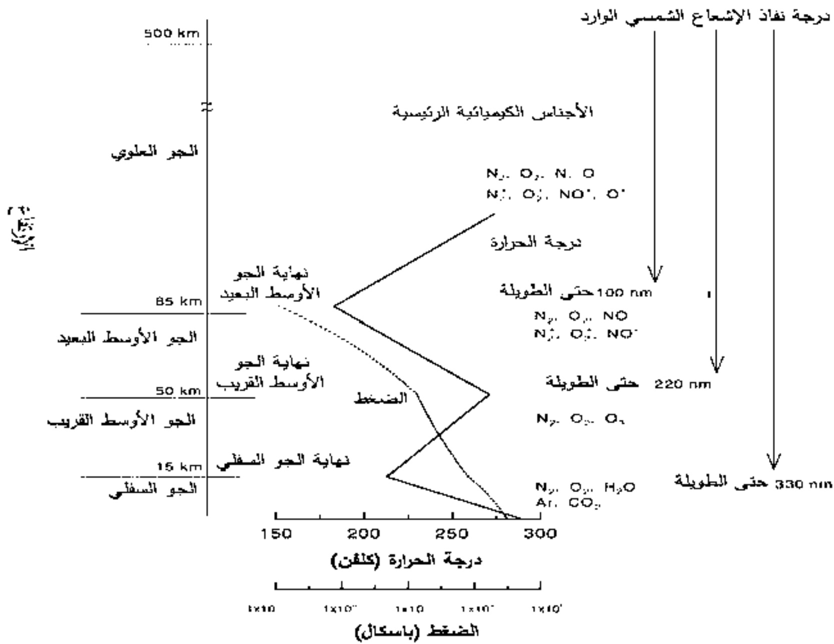
فوق الارتفاع 80 كيلو متراً، تبدأ تراكيز الأجناس الرئيسية بالتغير على نحو ملحوظ بسبب السيرورات الكيميائية الضوئية التي تجعل ثنائي النتروجين، وثنائي الأكسجين على وجه الخصوص، يتفككان. سوف نناقش تلك السيرورات لاحقاً في هذا الفصل.

وخلافاً للأجناس الرئيسية، لا يكون تركيب بعض الغازات الضئيلة الأثر ثابتاً في الجو بالقرب من سطح الأرض، ويعود ذلك إلى أسباب مختلفة وإلى سيرورات إزالة تلك الغازات التي تعمل في مناطق مختلفة أفقياً وعمودياً.

يمكن تقسيم الجو بسهولة إلى أربعة أقسام اعتماداً على اتجاه تغيُّر درجة الحرارة مع الصعود من الأسفل إلى الأعلى. وقد جرى توضيح تلك الأقسام في الشكل 1.2. فابتداء من سطح الأرض، حيث يُساوي متوسط درجة الحرارة زمنياً ومكانياً 14 درجة مئوية تقريباً (287 كلفن)، تنخفض درجة حرارة الجو تدريجياً حتى قيمة تساوي 60− درجة مئوية عند ارتفاع يساوي نحو 15 كيلو متراً. يُسمى هذا الجزء من الجو، القريب من سطح الأرض حيث يعيش البشر وتحصل معظم الأنشطة الحيوية (التروبوسفير).

مناطق جو الأرض

- التروبوسفير (troposphere): 0 حتى 15 كيلو متراً. تنخفض درجة الحرارة مع زيادة الارتفاع.
- الستراتوسفير (stratosphere): 15 حتى 50 كيلو متراً. تزداد درجة الحرارة مع زيادة الارتفاع.
- الميزوسفير (mesosphere): 50 حتى 85 كيلو متراً. تنخفض درجة الحرارة مع زيادة الارتفاع.
- الجو العُلوي الحراري (thermosphere): 85 حتى 500 كيلو متر. ترتفع درجة الحرارة مع زيادة الارتفاع.



الشكل 1.2: مناطق الغلاف الجوي (الجو) مع تغيرات درجة الحرارة والضغط والأجناس الكيميائية الرئيسية ونفاذ الإشعاع الشمسي الوارد. يمثل الخط المستمر درجة الحرارة، ويمثل الخط المتقطع الضغط.

يحتوي التروبوسفير، وهو الحيِّز ذو المزج الشديد الذي يحصل بالحمل الحراري، على 85% تقريباً من كتلة الجو الكلية. وتمثل الحدود العليا للتروبوسفير مع الستراتوسفير والمسمى تروبوبوز (tropopause) الارتفاع الذي يبدأ فيه اتجاه تغير درجة الحرارة بالانعكاس. وفوق هذا الارتفاع، تسمى المنطقة بالستراتوسفير حيث تؤدي زيادة الارتفاع إلى ازدياد درجة الحرارة حتى 2− درجة مئوية تقريباً عند ارتفاع يساوي 50 كيلو متراً ويمثل نهاية الستراتوسفير منطقة الستراتوبوز. ويسمى شكل تغير درجة الحرارة هذا بانعكاس التغيُّر. ونظراً إلى ازدياد درجة الحرارة وانخفاض كثافة الهواء مع ازدياد الارتفاع، يصبح المزج بالحمل الحراري ضعيفاً، ويبقى الستراتوسفير مستقراً نسبياً. وعند نهاية الستراتوسفير، يحصل انعكاس ثان لتغير درجة الحرارة، وتتناقص درجة الحرارة في الميزوسفير مع ازدياد الارتفاع لتصبح 90− درجة مئوية عند ارتفاع يساوي 85 كيلو متراً، ويمثل هذا الارتفاع نهاية الميزوسفير. وتبدأ درجة الحرارة بالازدياد فوق ذلك الارتفاع لتصل إلى 1200 درجة مئوية عند ارتفاع يساوي 500 كيلو متر. يُري الشكل 1.2 خصائص الغلاف الجوي هذه وغيرها.

يجب الانتباه إلى أننا نقصد درجات الحرارة الترموديناميكية في الأجواء القليلة الكثافة، ودرجات الحرارة تلك هي تعبير عن الطاقة الحركية لجزيئات الجو. فإذا استخدمنا مقياس درجة الحرارة الزئبقي عند الارتفاعات العالية لقياس درجة الحرارة، أشار المقياس إلى قيمة تقل كثيراً عن $1200\,^{\circ}\mathrm{C}$ لأن عدد التصادمات (العالية الطاقة) بين جزيئات الغاز ومقياس الحرارة سوف يكون صغيراً جداً في الظروف القريبة من الخلاء.

الضغط الجوي (Atmospheric pressure)

يُعبَّر عن الضغط الجوي P° بقوة الثقالة المطبقة على الجو مقسومة على المساحة الكلية لسطح الأرض وفق المبيَّن في العلاقة 2.2:

$$P^{\circ} = \frac{M_{\mathrm{atm}}\, g}{4\pi r^2} \qquad (2.2)$$

P° هو الضغط عند سطح الأرض (سطح البحر) ويساوي 101325 باسكال، و M_{atm} هي كتلة الجو (مقدَّرة بالكيلو غرام)، و g هو التسارع الناجم عن الثقالة الأرضية ويساوي $9.81\,\mathrm{ms}^{-2}$ (وهذا المقدار ثابت تقريباً لأن معظم كتلة الجو موجودة بالقرب من سطح الأرض)، و r هو نصف قطر الأرض ويساوي $6.37\times10^{6}\,\mathrm{m}$.

بإعـادة ترتـيـب هـذه العلاقـة نجـد أن الكتلـة الكليـة للجـو تســاوي $M_{atm} = 5.27 \times 10^{18}$ kg. سوف نستعمل هذه القيمة على نحو متكرر.

سؤال فرمِي

ما مقدار الكتلة الكلية للهواء في الغرفة التي أنت فيها الآن؟

وعلى غرار درجة الحرارة، يتغير الضغط أيضاً مع الارتفاع، وينخفض تدريجياً وفقاً للعلاقة التالية:

$$P_h = P^\circ e^{-\overline{M_a} g h / RT} \qquad (3.2)$$

P_h هو الضغط مقدَّراً بالباسكال عند الارتفاع h المقدَّر بالأمتار، و P° هو الضغط عند سطح البحر ويساوي $101325\,\text{Pa}$، و g هو التسارع الناجم عن الثقالة الأرضية ويساوي $9.81\,\text{ms}^{-2}$، و $\overline{M_a}$ هي الكتلة المولية الوسطى لجزيئات الجو وتساوي $0.0290\,\text{kg mol}^{-1}$، و R هو ثابت الغاز ويساوي $8.314\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}$، و T هي درجة الحرارة مقدرة بالكلفن K. لاحظ أنه تنتُج قيمتان متماثلتان إذا قُدِّر الارتفاع بالكيلو متر وقُدِّرت الكتلة المولية بـــ g mol^{-1}.

ونظراً إلى ظهور درجة الحرارة في مقام الكسر في الأس، تحصل تغيرات ضئيلة في ميل منحني الضغط بوصفه تابعاً للارتفاع ضمن مناطق الجو المختلفة، وهذا موضح بيانياً في الشكل 1.2.

النقطة الرئيسية 1.2 يُقسم الغلاف الجوي من حيث المفهوم إلى أربع مناطق: التروبوسفيروالستراتوسفير والميزوسفير والجو العلوي، وذلك على أساس اتجاه تغيُّر درجة الحرارة مع ازدياد الارتفاع. وتبقى المقادير النسبية للغازات الرئيسية ثابتة ضمن الـــ 80 كيلو متراً الأولى. وبسبب انخفاض الضغط مع ازدياد الارتفاع، يقل المقدار المطلق لكل غاز.

2.2 تأثير الشمس في التركيب الكيميائي للجو

(Solar influence on the chemical composition of the atmosphere)

لفهم التركيب الكيميائي لمناطق الغلاف الجوي، من المفيد البدء من الترموسفير والتوجُّه نحو الأرض. عند الارتفاعات العالية، ثمة ما يشبه الخلاء: فعند الارتفاع 100 كيلو متر (الترموسفير السفلي)، يساوي الضغط نحو $0.025\,\text{Pa}$. هذا يعني أن تركيز (عدد الجزيئات في واحدة الحجم) جميع الأجناس الكيميائية يساوي أربعة أجزاء من المليون جزء من تركيزها عند سطح الأرض. ونظراً إلى وجود هذه المنطقة على حافة الغلاف الجوي الخارجية، تتعرض الذرات والجزيئات إلى طيف الإشعاع الشمسي بكامله الذي يتضمن الأشعة فوق البنفسجية. وهذه أشعة عالية الطاقة. وعلى سبيل المثال، تُحسب الطاقة المقترنة بموجة طولها 100 نانو متر كالتالي:

المثال 2.2 **طاقة الإشعاع الكهرومغنطيسي عند موجة طولها 100 نانو متر**

تُعطى طاقة الفوتون الواحد بـــ:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.6\times10^{-34}\,\text{J s}\times3.0\times10^{8}\,\text{m s}^{-1}}{100\times10^{-9}\,\text{m}} \qquad (4.2)$$

$$= 2.0\times10^{-18}\ \text{J per photon}$$

ومن ثمَّ تكون طاقة المول الواحد من الفوتونات:

$$E = 2.0\times10^{-18}\times6.0\times10^{23} = 1200\,\text{kJ mol}^{-1}$$

إذن، الطاقة المقترنة بالإشعاع الذي يساوي طول موجته 100 نانو متر تساوي $1200\,\text{kJ mol}^{-1}$.

تستطيع الطاقات العالية التي من هذا القبيل تفكيك ثنائي النتروجين وثنائي الأكسجين إلى ذرتيهما، ويحصل هذا على نطاق واسع في الجو العلوي:



$$N_2 + h\nu(\lambda \sim 126\,\text{nm}) \rightarrow 2N \qquad \Delta H^\circ = 945\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad (5.2)$$



$$O_2 + h\nu(\lambda \sim 240\,\text{nm}) \rightarrow 2O \qquad \Delta H^\circ = 498\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad (6.2)$$

من الواضح أن الطاقة اللازمة للتفكيك في هاتين الحالتين توافق إشعاعاً كهرومغنطيسياً طولاً موجتيه يحققان $\lambda < 126\,\text{nm}$ و $\lambda < 240\,\text{nm}$. ويبقى بعض الذرات الناجمة عن التفكك بشكلها الذري، ويعود بعضها الآخر إلى الاتحاد، وتتكوَّن أيضاً أجناس أخرى من قبيل الـــ NO في الجو العلوي. وتزداد نسبة الذرات إلى الجزيئات مع ازدياد الارتفاع، وعند ارتفاع يساوي 120 كيلو متراً يُصبح تركيز ذرات الأكسجين مساوياً تقريباً لتركيز جزيئات ثنائي الأكسجين. ويوجد أيضاً جزء كبير من النتروجين، لكن بمقدار يقل عن مقدار الأكسجين، في حالة ذرات. ونظراً إلى أن كثيراً من غازَي الأكسجين والنتروجين يكون في حالة ذرية، فإن الكتلة المولية الوسطى $\overline{M}_a$ تصبح أصغر من القيمة $28.96\ \text{g mol}^{-1}$ الموجودة في التروبوسفير.

وإضافة إلى كسر الروابط، تستطيع الطاقة الشمسية أيضاً تأيين كل من الجزيئات والذرات (التفاعلان 7.2 و 8.2). لذا تسمى المنطقة الموجودة فوق الميزوسفير بالجو المتأيِّن ionosphere:



$$N_2 + h\nu(\lambda \sim 80\,\text{nm}) \rightarrow N_2^+ + e^- \qquad \Delta H^\circ = 1500\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad (7.2)$$



$$O + h\nu(\lambda \sim 91\,\text{nm}) \rightarrow O^+ + e^- \qquad \Delta H^\circ = 1310\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad (8.2)$$

لاحظ أننا استعملنا المحتوى الحراري (standard enthalpy) بدلاً من الطاقة الحرة (free energy) لوصف تفاعلات الطور الغازي الجوي، وهذا مفيد لأن تأثير درجة الحرارة والضغط في المحتوى الحراري أقل من تأثير تغيرات الطاقة الحر. ويمكِّن

المحتوى الحراري أيضاً من وصف طاقات كسر الروابط وتكوينها بعيداً عن الاعتبارات الإحصائية للمنظومة الجَسِيمة.

وفي مناطق الجو حيث تُمتص الطاقة ويحصل التأيُّن، تحصل تفاعلات التقاط الإلكترون العكسية (endothermic electron capture) الماصة للحرارة إلى حد ما أيضاً، وتتحرر طاقة حركية. وهذا هو سبب درجات الحرارة الترموديناميكية العالية في الجو العلوي. وبالاتجاه نحو سطح الأرض، لكن مع البقاء في نفس المنطقة، ثمة دفق (flux) صغيرة من إشعاع أقل طاقة يجري امتصاصها، ولذا تنخفض درجة الحرارة ونسبة الذرات المنفردة والأيونات.

وفي الميزوسفير، يبدأ الإشعاع الشمسي بالالتقاء بأنواع جديدة من الأجناس الكيميائية. والأوزون (O_3)، ذو التركيز العالي في الستراتوسفير على وجه الخصوص، يوجد أيضاً إلى حد ما فوق الستراتوسفير، وهو قادر على امتصاص أشعة الشمس التي تقل طاقتها عن تلك اللازمة لتفكيك وتأيين مزيد من الأجناس المستقرة. ويؤدي هذا الامتصاص للإشعاع ذي الموجات التي طولها أكبر إلى ازدياد درجة الحرارة حين التحرك ضمن الجو الأوسط العلوي نحو الأرض.

ويؤدي امتصاص الأوزون لأشعة الشمس إلى تفكُّكه إلى جزيء وذرة أكسجين موجودين في حالة متهيجة جرى تمييزها بإشارة النجمة في التفاعل التالي:



$$O_3 + h\nu(\lambda \sim 325\,\text{nm}) \rightarrow O_2^* + O^* \qquad (9.2)$$

يُفسَّر انخفاض درجة الحرارة لدى التحرك نحو الأسفل في الستراتوسفير بنفس طريقة تفسير انخفاضها في الجو العلوي. فالإشعاع الموجود ضمن مجال الطاقة التي يمتصها الأوزون يكون قد أُزيل عملياً في المناطق العليا تاركاً درجات حرارة مرتفعة فيها، ولذا لا يمكنه الاستمرار بالنفاذ إلى الأسفل.

ويُمتص قليل من أشعة الشمس أيضاً لدى عبور الفوتونات الشمسية التروبوسفير. وحين اصطدام الطيف المتبقي من تلك الأشعة بسطح الأرض، يُمتص جزئياً في اليابسة والماء، ثم يُعاد إصداره على شكل أشعة تحت حمراء منخفضة الطاقة. وتمتص غازات

معينة في التروبوسفير بعض الأشعة تحت الحمراء الصادرة، وأهم تلك الغازات هما بخار الماء وثاني أكسيد الكربون. ويؤدي هذا الامتصاص إلى تسخين بالقرب من سطح الأرض، ويتناقص هذا المفعول مع ازدياد الارتفاع بسبب نقصان الأشعة المتبقية للامتصاص، ونقصان تركيز الغازات الماصة أيضاً. يمثِّل تسخين جو الأرض المنخفض بتلك الطريقة ما يسمى "مفعول البيت الزجاجي greenhouse effect". ويُعتبر هذا المفعول عاملاً أساسياً في دعم الحياة التي نعرفها على الأرض، إلا أن الاضطرابات التي يُحدِثها البشر يمكن أن تغيِّر هذا التوازن القائم فعلاً. وسوف نتطرق إلى المزيد عن هذا الموضوع في الفصل الثامن.

يجب الانتباه إلى أن جو الأرض ليس منظومة في حالة توازن. لو كانت في حالة توازن، لكان كل الأكسجين قد اتحد مع عناصر أخرى، ولما وُجِد منها ما يدعم الحياة. ففي الواقع، توفِّر الشمس طاقة لكثير من السيرورات ذات الطاقات العالية، التي لولا دعمها للحياة لما كانت مقبولة، ومنها التركيب الضوئي الذي يمكِّن النباتات من استهلاك ثاني أكسيد الكربون وإنتاج الأكسجين.

وتخضع الطاقة الواردة من الشمس إلى الامتصاص، أو التخزين بواسطة تفاعلات كيميائية، أو الانعكاس عن الأرض إلى الفضاء ثانية. وتؤدي هذه العوامل مجتمعة إلى إبقاء علاقات طاقة الأرض في حالة توازن دقيق.

التروبوسفير (The troposphere)

يتعلق معظم المواضيع التي تخص كيمياء جو الأرض، والتي تجري مناقشتها في هذا الكتاب، بالتروبوسفير. ففي هذه المنطقة، تؤدي تغيُّرات درجة الحرارة، التي تجعل الهواء أدفأ وأقل كثافة عند سطح الأرض، وأبرد وأكثر كثافة عند الارتفاعات العالية، إلى تيارات حمل ورياح تسبب حركة مستمرة للهواء. والجزيء الذي ينطلق من سطح الأرض يرتفع عادة إلى أعلى التروبوسفير خلال يوم واحد أو يومين. لذا فإن أي مادة غازية تبقى مدة طويلة في التروبوسفير تخضع إلى مزج جيد، وهذا يجعل التركيب العام للجو السفلي متجانساً. وتتضمن تلك الغازات جميع الغازات الرئيسية المُدرجة في الجدول

1.2. إلا أن ثمة اختلافات محلية في التراكيز تميِّز الأجناس المتفاعلة فيزيائياً أو كيميائياً، ويمثِّل بخار الماء مع أجناس كثيرة ضئيلة التركيز أمثلة جيدة لتلك الاختلافات. ونظراً إلى قابلية تلك الغازات للتفاعل، لا تبقى مستقرة مدة طويلة، بل تمتزج جيداً وعلى نحو متجانس ضمن تركيب التروبوسفير.

وثمة أمثلة أخرى في الجدول 2.2 على كيفية اعتماد مكونات هواء التروبوسفيرعلى الموقع. يسلِّط الجدول الضوء على خصائص معينة لهواء التروبوسفير في عدد من المواقع، منها تلك المواقع المفتوحة فوق المحيطات، والمناطق القارية الواسعة، والمناطق المدنية والمدارية، ومنطقة القطب الشمالي.

الجدول 2.2 مقارنة خصائص التروبوسفير في المناطق المختلفة من سطح الأرض

الموقع	خصائص التروبوسفير
المحيطات	جسيمات معلقة من ملح بحري (صوديوم، كالسيوم، مغنيزيوم، كلور، كبريت، عناصر ثانوية)
اليابسة (جافة)	غبار محمول على الهواء (من التربة، غبار طلع ..إلخ)
المدن	مستوى عال من الملوثات (دخان، غبار، ضباب دخاني أو ضبخان رئيسي وثانوي)
مناطق مدارية شديدة الجفاف	رطوبة منخفضة، أشعة شمسية شديدة
مناطق مدارية رطبة	رطوبة عالية، مواد عضوية طبيعية طيارة، أشعة شمسية شديدة
القطب المتجمد الشمالي	مدة سطوع الشمس تتغير وفقاً لدورة سنوية، سديم القطب الشمالي (انظر الفصل السادس) (يحتوي على جسيمات معلقة من الكبريت، سخام الفحم، معادن)

النقطة الرئيسية 2.2 تتبع تغيُّرات درجة حرارة الغلاف الجوي وتركيبه عند الارتفاعات المختلفة التفاعلات التي تُحدِّدها طاقة الأشعة الشمسية عند تلك الارتفاعات. وفي التروبوسفير، تكون هيئة تغيرات درجة الحرارة على نحو يجعل الغلاف الجوي عادة جيد المزج، ويجعل تركيبه الكيميائي ثابتاً نسبياً، باستثناء ما يخص الأجناس القصيرة الأجل.

3.2 تفاعلات وحسابات في كيمياء الغلاف الجوي

(Reactions and calculations in atmospheric chemistry)

قياسات تركيز الغلاف الجوي

(Measure of atmospheric concentration)

قد لا تكون الطرائق المتبعة لقياس تراكيز الغازات في الجو مألوفة لكثير من الناس. ففيما يخص الغازات التي تمثِّل نسبة كبيرة من الجو، تُستعمل الأجزاء الكسرية والنسب المئوية للتراكيز، لكن خلافاً لما هو مستعمل مع المواد الصلبة والسوائل، تُقدَّر تلك القيم عادة على أساس مولي، لا كتلي. حينئذ، تنص علاقة أفوكادرو على أن النسب المولية تكافئ النسب الحجمية أو نسب الضغوط الجزئية. وتُستعمل العبارة العامة "نسبة المزج" للتعبير عن التركيز الجوي (انظر الجدول 1.2). على سبيل المثال، تساوي نسبة مزج النتروجين في التروبوسفير الجاف 0.7808 أو 78.08%. هذا يعني أن ثمة 78.08 مولاً من النتروجين في كل 100 مول من جميع الغازات باستثناء بخار الماء. وهو يعني أيضاً أن الضغط الجزئي للنتروجين، عند ضغط يساوي الضغط الجوي (101325 Pa) يُعطى بـــ:

$$0.7808 \times 101\,325\,\text{Pa} = 7.911 \times 10^4\ \text{Pa}$$

وفيما يخص الغازات ذات التراكيز المنخفضة، تُستعمل طائفة الوحدات *أجزاء من...* غالباً للتعبير عن نسب المزج. وعلى غرار نسب التراكيز الكسرية والمئوية، تُجرى حسابات مكافئة على أساس المولات والضغط والحجم. على سبيل المثال، تُستعمل للتعبير عن التركيز الحجمي العبارة "أجزاء حجمية من مليون"، أي ppmv.

تساوي نسبة مزج الميثان في التروبوسفير الجاف $1.7\,\text{ppm}$ تقريباً، أي إن ثمة $1.7\,\mu\text{mol}$ من الميثان في كل مول من مكونات الهواء. لاحظ أن الجزء الحجمي من المليون ppmv يختلف عن الجزء من المليون ppm الذي يُطبق على المواد الصلبة والسوائل. يمكننا طبعاً التحويل فيما بينهما. فباستعمال كتلة مولية وسطية للهواء تساوي $29\,\text{g mol}^{-1}$، يكون التركيز المقدَّر بجزء حجمي من مليون ppmv مكافئاً للتركيز

الكتلي 0.94 ppm. لكنْ من النادر استعمال وحدة التركيز الأخيرة في دراسات الغلاف الجوي.

والوحدات: كتلة الحجم، ومولات الحجم، وجزيئات الحجم هي وحدات أخرى تُستعمل غالباً للتعبير عن تراكيز الغازات والجسَيْمات المعلقة في الغلاف الجوي.

ويُوضِّح الحساب التالي تحويلاً بسيطاً بين نسب مزج وتركيز الأكسجين.

المثال 3.2 **تحويل وحدات مستعملة للتعبير عن تراكيز الغازات في الغلاف الجوي**

ما مقدار تركيز الأكسجين في الغلاف الجوي (عند درجة حرارة تساوي $0^{\circ}C$ وضغط جوي واحد 1atm) باستعمال الوحدة $g\,L^{-1}$؟

عند $0^{\circ}C$ و 101.3 kPa، يساوي الحجم المولي للغاز 22.4L. وفيما يخص الأكسجين الذي تساوي نسبة مزجه في الهواء 20.95%، يحتوي الليتر الواحد من الهواء على $1/22.4$ مول، منها 20.95% أكسجين. حينئذ يكون تركيز الـ O_2:

$$(0.0446\times 20.95\%)/100 = 9.35\times 10^{-3}\,mol\,L^{-1}$$

وكتليا، هذا يكافئ $32.0\times 9.35\times 10^{-3} = 0.299\,g\,L^{-1}$، لأن كتلة المول الواحد من الأكسجين تساوي 32.0 غراماً.

ثمة مجموعة أخرى من الوحدات تتمثَّل بعدد الجزيئات في وحدة الحجم وتُستعمل عادة لبعض الأجناس الجوية الموجودة بتراكيز صغيرة جداً. وفيما يخص الجسيمات المعلَّقة في الغلاف الجوي على شكل جسيمات صلبة أو سائلة، من الضروري استعمال وحدات كتلة الحجم للتعبير عن التركيز. هذا لأنه ليس ثمة من كتلة مولية وحيدة للجسيمات غير المتجانسة التي من قبيل جسيمات الغبار أو الدخان.

أنواع التفاعلات في الغلاف الجوي (Types of atmospheric reactions)

سوف نورد في الفصول التالية نظرة تفصيلية إلى الكيمياء التي تحصل في طبقتي الغلاف الجوي التروبوسفير والستراتوسفير. وقبل البدء بذلك سوف نتحرَّى بعض السمات المشتركة في تفاعلات التروبوسفير الكيميائية ونقدِّم أنواع الحسابات المستعملة فيها على شكل وصف كمي للتفاعلات. وسوف تتضمن المناقشة أمثلة محددة بغية توضيح مبادئ عامة هامة تنطبق على جميع أنواع التفاعلات الجوية، ومنها سيرورات طبيعية من قبيل تكوين الأوزون وتفكيكه في الستراتوسفير، وسيرورات بشرية أيضاً تتضمن ملوِّثاً معيناً تولده الأنشطة البشرية ويخضع إلى تأثيرات متبادلة مع مكونات جوية أخرى.

وتتضمن بعض التفاعلات غازات رئيسية، وتحصل على نطاق شامل، في حين أن تفاعلات أخرى تخص أجناسا ذات مقادير ضئيلة في مواقع محلية. وفي أثناء مناقشة تركيب التروبوسفير، نشير إلى التغيُّر في نسب مزج مكونات ثانوية تفاعلية. وفي حين أن هذه الغازات موجودة بتراكيز صغيرة جدا، فإن كثيراً منها لا يُعمِّر طويلاً، وهذا ما يدل على تفاعليتها الشديدة. وتتمركز أحياناً دراسة كيمياء الجو في تفاعلات تتضمن أجناساً ضئيلة الأثر. وسوف نقدم في الفصول الأخيرة مناقشة منهجية لحالات معينة.

التفاعلات الجوية التي تلائمها الحسابات الثرموديناميكية

(atmospheric reactions where thermodynamic calculations are appropriate)

تكون الحسابات الترموديناميكية ملائمة في بعض الحالات لتقدير تراكيز الأجناس التي تتكوَّن في تفاعلات الطور الغازي. على سبيل المثال، يتكوَّن أكسيد النتروجين في أثناء الاحتراق في حرائق الغابات، وفي التدفئة الصناعية والمنزلية ومحركات الاحتراق الداخلي والانفراغ الغازي (lightning discharge) الناجم عن البرق...إلخ، وذلك نتيجة اتحاد النتروجين والأكسجين الموجودين في الهواء:



$$N_2(g)+O_2(g) \rightarrow 2NO(g) \qquad (10.2)$$

وتنتُج من هذا التفاعل طاقة تشكيل موجبة حرة كبيرة (positive free energy) عند درجة الحرارة $25^\circ C$ يمكن حسابها بسهولة. g تدل على الحالة الغازية.

المثال 4.2 **طاقة التشكيل الحرة للـ NO(g) عند $25^\circ C$**

من التفاعل 10.2،

$$\Delta G^0_{rxn} = 2\Delta G^0_f (NO)$$
$$= 2\times 86.55\, kJ\, mol^{-1}$$
$$= +173.1\, kJ\, mol^{-1}$$

تُؤخذ قيمة ΔG^0_f (NO) من الملحق ب-2.

لذا لا يتكوَّن أكسيد النتروجين بكميات كبيرة عند درجات حرارة الجو المحيط. لكن هذا التفاعل يتصف بتغيُّر موجب في الإنتروبي، وهذا ما يؤدي عند درجات الحرارة العالية المقترنة بالاحتراق إلى جعل قيمة ΔG^0 صغيرة إلى حد تتكوَّن عنده كميات كبيرة من أكسيد النتروجين.

على سبيل المثال، يمكن لدرجة الحرارة أن تصل في أسطوانة محرك احتراق داخلي في لحظة الإشعال إلى $2500^\circ C$ (2773 K) تقريباً. وبغية حساب تغيُّر الطاقة الحرة عند درجة الحرارة العالية، نبدأ ببيانات تخص المحتويات الحرارية القياسية للتكوين والمحتويات الحرارية المطلقة ΔH^0_f و S^0 (انظر الملحق ب-2). وتُؤخذ القيم القياسية عند $25^\circ C$ (298 K)، ويُفترض أن قيم ΔH^0_f لا تتأثر بدرجة الحرارة. تساوي قيمتا ΔH^0_f للنتروجين والأكسجين في الحالة القياسية الصفر بالتعريف.

المثال 5.2 **الطاقة الحرة وثابت التوازن لتكوين NO(g) عند 2773 K**

تُحسب ΔG^0_{2773} بالعلاقة:

$$\Delta G^0_{2773} = \Delta H^0_{f(NO)} - T\,(2S^0_{NO} - S^0_{N_2} - S^0_{O_2})$$

$$= 2\times 90.25\,\text{kJ mol}^{-1} - 2773\,\text{K}\,(2\times 02.11$$

$$-0.192 - 0.205)\,\text{kJ mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}$$

$$= 111.2\,\text{kJ mol}^{-1}$$

ومن هذه القيمة النهائية المساوية $111.2\,\text{kJ mol}^{-1}$، يُحسب ثابت التوازن بسهولة:

$$\ln(K_p) = \frac{-\Delta G_{\text{T}}^{0}}{RT}$$

$$\ln(K_p) = \frac{-111200\,\text{J mol}^{-1}}{8.314\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}\times 2773\,\text{K}} = -4.82$$

$$K_p = 0.0080$$

ويُحسب الضغط الجزئي لأكسيد النتروجين، الموجود في غازات العادم والمتكوِّن في هذه الظروف بافتراض حالة التوازن:

$$K_p = \frac{\left(P_{\text{NO}}/P^\circ\right)^2}{\left(P_{\text{N}_2}/P^\circ\right)\left(P_{\text{O}_2}/P^\circ\right)}$$

لاحظ أن جميع الضغوط في هذه المعادلة منسوبة إلى P° الذي يساوي 101 325 Pa.

المثال 6.2 **نسبة مزج الـ NO المتكوِّن في أثناء الاحتراق**

افترض حالة احترق فيها معظم أكسجين الأسطوانة، وكان الضغطان الجزئيان للغازين المضغوطين فيها $P_{\text{N}_2} = 650\,\text{kPa}$ و $P_{\text{O}_2} = 1.0\,\text{kPa}$ مع درجة حرارة تساوي 2500°C. افترض أن كلاً من N_2 و O_2 قد تفاعلا بحيث فقدا من ضغطيهما الجزئيين بعد التفاعل x kPa، وكان $P_{\text{NO}} = 2x$ kPa.

باستعمال معادلة K_p ضمن الظروف التي جرى وصفها يكون:

$$\frac{(2x/101.2)^2}{((650-x)/101.3)((1.0-x)/101.3)}=0.0080$$

و

$$\frac{4x^2}{(650-x)(1.0-x)}=0.0080$$

بافتراض أن $x \ll 650\,\text{kPa}$، تصبح العلاقة الأخيرة

$$\frac{4x^2}{650(1.0-x)}=0.0080$$

وهذه تعطي

$$4x^2+5.2x-5.2=0$$
$$x=0.66$$

من الواضح أن الفرضية $x \ll 650\,\text{kPa}$ صحيحة. مما سبق ينتج أن:

$$P_{NO}=2x=1.4\,\text{kPa}$$

وتكون نسبة مزج أكسيد النتروجين في الأسطوانة الحارة:

$$1.4\,\text{kPa} \div 650\,\text{kPa} \times 10^6\ \text{ppmv} = 2200\,\text{ppmv}$$

وبافتراض عدم حدوث تفكُّك محفَّز في أكسيد النتروجين ضمن منظومة العادم، ينطلق أكسيد النتروجين إلى الغلاف الجوي مع نواتج الاحتراق الأخرى.

رُصِدت تراكيز من هذه الرتبة 1 في عوادم سيارات قديمة صُنعت من دون التحكم في الانبعاثات منها. على سبيل المثال، بيَّنت قياسات للانبعاثات من عادم سيارة من

[1] *Catalysts for the Control of Automotive Pollutants: A Symposium*, sponsored by the Division of Industrial and Engineering Chemistry, and co-sponsored by the Board-Council Committee on Chemistry and Public Affairs [et al.] at the 167th =Meeting of the American Chemical Society, Los Angeles, Calif., 2-4 April 1974,

الطراز فاليانت Valiant V8 (من شركة كرايسلر)، صُنعت في عام 1966 وحجمها متوسط، ومحركها يدور بسرعة 2000 دورة في الدقيقة، وجود 1200 ppmv من أكسيد النتروجين في ظروف عدم التحميل، و 2500 ppmv حينما كان المحرك محمَّلاً بـــ 50 حصاناً بخارياً. من حسن الطالع أن معظم السيارات التي تُصنع اليوم تحتوي على "مبدلات محفِّزة " تسهِّل تحويل أكسيد النتروجين ونواتج احتراق أخرى غير مرغوب فيها إلى غازات غير ضارة. سوف نناقش كيمياء هذه السيرورات في الفصل الرابع.

يمكننا محاولة الذهاب إلى أبعد من ذلك في الحسابات الخاصة بأكسيد النتروجين، وذلك لتحديد تركيزه حين تبريد الغازات وتخفيفها بعد خروجها من منظومة العادم. والسؤال الذي نطرحه هو "ما مقدار أكسيد النتروجين الذي يتفكك عائداً إلى النتروجين الثنائي والأكسجين الثنائي؟"

المثال 7.2 **تركيز الـــ NO في حالة التوازن عند درجة الحرارة $25^\circ C$**

افترض أن أكسيد النتروجين الموجود ضمن غازات العادم بنسبة مزج تساوي 2000 ppmv يُخفَّف في الهواء الطلق بمقدار 20000 مرة، مؤدياً إلى تركيز جوي يساوي 0.100 ppmv أو 100 ppbv (جزء من مليار ppb: part per billion). وافترض أن درجة حرارة المحيط تساوي $25^\circ C$. باستعمال طريقة حساب كتلك المستعملة في المثال 5.2 لحساب K_p، نحصل على تركيز توازن جديد لأكسيد النتروجين عند درجة الحرارة المفترضة هنا:

$$\ln\left(K_p\right) = \frac{-173100}{8.314 \times 298}$$

$$K_p = 4.73 \times 10^{-31}$$

ونستعمل عبارة K_p مرة أخرى:

$$K_p = \frac{\left(P_{NO}/P^\circ\right)^2}{\left(P_{N_2}/P^\circ\right)\left(P_{O_2}/P^\circ\right)}$$

---

edited by R.F. Gould; chairman James E. McEvoy, Advannces in chemistry Series = (Wahington, DC: American Chemical Society, 1975).

يساوي الضغطان الجويان للنتروجين والأكسجين 79 و 21 كيلو باسكال. بافتراض أن x هو مقدار النتروجين (والأكسجين) الناتجين من حدوث التفاعل 10.2 من اليمين إلى اليسار:

$$4.73\times10^{-31}=\frac{\left((0.0101-2x)/101.3\right)^2}{\left((79+x)/101.3\right)\left((21+x)/101.3\right)}$$

بافتراض أن $x \ll 21$، ومن ثَمَّ $x \ll 79$، تعطي هذه العلاقة:

$$x=5\times10^{-3}$$

وهذا يبيِّن أن الافتراض سليم. لدينا الآن $P_{NO}=0.0101-2x$ في البسط. لذا:

$$P_{NO}=2.8\times10^{-14}\ \text{kPa}$$

بتحويل الضغط الجزئي المحسوب هذا إلى نسبة مزج، يمكن استنتاج أن التركيز الجوي لأكسيد النتروجين بالقرب من موقع الاحتراق صغير جداً:

$$\left(2.8\times10^{-14}\ \text{kPa}/101.3\,\text{kPa}\right)\times10^9=3\times10^{-7}\ \text{ppbv}$$

باختصار، يتصف أكسيد النتروجين بنسب المزج التالية التي جرى حسابها:

- في غازات العادم $\sim 2000\,\text{ppmv}$
- في الجو بعد تخفيف غازات العادم $\sim 100\,\text{ppbv}$
- في الجو بعد الانتقال من التفاعل إلى التوازن $\sim 3\times10^{-7}\ \text{ppbv}$

من الواضح أن حساباتنا تشير إلى أن تركيزاً ضئيلاً جداً من أكسيد النتروجين سوف يتبقى في الغلاف الجوي. لكنْ ليس هذا ما نراه في الواقع، فثمة مقادير كبيرة ($\sim 100\,\text{ppbv}$ وفق المبين في الشكل 4.2–ب) توجد بالقرب من أماكن الاحتراق. أي إن نسب المزج الفعلية تزيد بنحو مليار مرة عن النسبة المحسوبة في حالة التوازن.

تكمن المشكلة في استعمال الترموديناميك. تكون درجة الحرارة في أسطوانة المحرك عالية، وتحصل التفاعلات بسرعة كبيرة، ويتحقق التوازن سريعاً، وكل ذلك يعني أن الحسابات الترموديناميكية سليمة. أما في الغلاف الجوي المحيط، وعند درجات حرارة معتدلة، تكون معدلات التفاعل بطيئة، ولا تتحقق حالة التوازن البتة. لذا تعطي الحسابات الترموديناميكية نتائج خاطئة كلياً.

الحسابات الحركية (Kinetic calculations)

يعود الاختلاف الرئيسي إلى حقيقة أن التفاعل العكسي في 10.2 يكون بطيئاً للغاية عند درجة حرارة الغلاف الجوي المحيط. في أثناء الاحتراق، توجد طاقة احتراق كافية لتحقيق التوازن بسرعة، لكنْ عندما يحصل التبريد، تبقى المتفاعلات ونواتج التفاعل بالقرب من مستويات تخص التوازن عند درجات حرارة عالية. أحياناً، يُستعمل المصطلح "مجمَّدة" لوصف الحالة التي لا تتفاعل فيها النواتج غير المستقرة ترموديناميكياً بسبب معدلات التفاعل البطيئة.

يُعطى ثابت معدل التفاعل من المرتبة الثانية للتفاعل التالي (المعاكس للتفاعل 10.2)



$$2NO \rightarrow N_2(g) + O_2(g) \qquad (11.2)$$

بـ $k_2 = 2.6\times10^{6}\,e^{-(3.21\times10^{4})/T}\ m^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$

T هي درجة الحرارة بالكلفن. لذا، عند $25^\circ C$ يكون $k_2 = 4.3\times10^{-41}\,m^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$. يمكِّن استعمال هذه القيمة الحركية من حساب معدل تفكك أكسيد النتروجين بواسطة التفاعل البسيط المذكور.

المثال 8.2 **معدل تحويل أكسيد النتروجين إلى نتروجين وأكسجين**

الخطوة الأولى هي أن نحول نسبة المزج $100\,ppbv$ المحسوبة سابقاً لأكسيد النتروجين إلى تركيز $[NO]_i$ مقدَّراً بـ $mol\,m^{-3}$:

$$[NO]_i = \frac{n}{V} = \frac{P}{R\times T} = \frac{100\times10^{-9}\times101325\,Pa}{8.314\,J\,mol^{-1}K^{-1}\times298\,K}$$

$$= 4.1\times10^{-6}\,mol\,m^{-3}$$

والآن يمكن حساب معدّل التفكك:

$$Rate = k_2[NO]_i^2$$

$$= 7.2\times10^{-52}\,mol\,m^{-3}\,s^{-1}$$

من الواضح أن التفاعل بطيء جداً. يُعطى عمر النصف بـــ:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[NO]_i}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{4.3\times10^{-41}\,m^3mol^{-1}s^{-1}\times4.1\times10^{-6}\,mol\,m^{-3}}$$

$$= 5.7\times10^{45}\,s$$

$$= 1.8\times10^{38}\,y$$

تساوي القيمة $1.8\times10^{38}\,y$ أكثر من 10^{28} مرة عمر الأرض. ومن الواضح أن أكسيد النتروجين المتولِّد في أثناء الاحتراق ليس مستقراً ثرموديناميكياً، لكنه من الناحية الحركية خامل جداً عند $25^{\circ}C$ بالنسبة إلى التفاعل 11.2.

في هذا المثال الذي يُطرح فيه أكسيد النتروجين إلى الغلاف الجوي بعد تكوُّنه في محرك الاحتراق الداخلي، تنبَّأ الثرموديناميك بتفكك تام لأكسيد النتروجين ليعود إلى مكونيه النتروجين الثنائي والأكسجين الثنائي. أما التنبُّؤ الحركي بالتفاعل نفسه فقد أعطى من حيث المبدأ نتيجة معاكسة تماماً، أي إن أكسيد النتروجين مستقر تماماً. وتشير الأرصاد التجريبية إلى أن تراكيز أكسيد النتروجين الفعلية تقع بين قيمتَيْ هاتين الحالتين المتطرفتين (الجدول 2.5).

تنطوي الأرصاد على أنه يجب أن تكون ثمة تفاعلات أخرى تؤثر في التركيز الجوي لهذا الغاز، وأن علينا أخذها في الحسبان بالتزامن مع التفاعل 11.2. وأهمها هو أكسدة أكسيد النتروجين لتكوين ثاني أكسيد النتروجين. باعتبار أن الأكسجين الثنائي هو المؤكسد (التفاعل 12.2)، يمكن مرة أخرى تبيان أن الثرموديناميك يُخفق، لأن الحساب البسيط يُري أن النسبة P_{NO_2}/P_{NO} يجب أن تكون دائماً أكبر من 10^6:



$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g) \qquad (12.2)$$

وتلك نسبة مختلفة جداً عن النسب الموجودة عادة في الجو الطبيعي. يُضاف إلى ذلك أن الحالة الحركية لا تزال تتنبأ بأن الأكسدة يجب أن تحصل ببطء.

مثلاً، يبلغ تركيز أكسيد النتروجين في غلاف جوي ملوث في الصباح $150\,\text{ppbv}$ ($0.15\,\text{ppmv} = 1.5\times10^{-5}\,\text{kPa}$)، انظر الشكل 2.4− ب). بافتراض أن التفاعل 12.2 هو سيرورة أولية، فإن المعدل يساوي $k_3(P_{NO})^2(P_{O_2})$.

وقد حُدِّدت قيمة ثابت المعدل من المرتبة الثالثة k_3 بـــ $2.4\times10^{-3}\,\text{kPa}^{-2}\text{s}^{-1}$ عند 25°C. باستعمال هذه المعلومات، يمكننا حساب المعدل الأولي لأكسدة أكسيد النتروجين.

المثال 9.2 **حساب معدل أكسدة أكسيد النتروجين بالأكسجين الثنائي**

افترض أن ضغط الأكسجين هو ضغطه الجزئي العادي المساوي $21\,\text{kPa}$ تقريباً. يُعطى المعدل بـــ:

$$\text{Rate} = 2.4\times10^{-3}\ \text{kPa}^{-2}\,\text{s}^{-1}\,(1.5\times10^{-5}\,\text{kPa})^2\,(21\,\text{kPa})$$

$$= 1.1\times10^{-11}\,\text{kPa}\,\text{s}^{-1}$$

$$= \frac{1.1\times10^{-11}\times10}{101.3}\times3600\times24$$

$$= 9.7\,\text{ppbv}\,\text{day}^{-1}$$

يُعتبر معدل الأكسدة الأولي هذا بطيئاً مقارنة بالتركيز المعروف، ولا يمكن الاعتماد عليه في تفسير التراكم السريع لثاني أكسيد النتروجين الذي يُرى في حالات الضباب الدخاني (انظر الشكل 2.4−أ و ب). سوف نرى في الفصل الرابع أن الأكسجين الثنائي ليس أكثر المؤكسِدات أهمية في هذا التفاعل، بل إن المؤكسد المهم هو مزيج من الأوزون (O_3) وجذور البيروكسي peroxy radicals ($ROO\bullet$) وجذور الأوكسي oxy radicals ($RO\bullet$)، الموجودة أيضاً في الضباب الدخاني الجوي، والتي تؤدي الدور

الرئيسي في أكسدة أكسيد النتروجين. الصيغة العامة للتفاعل مع أجناس جذور البيروكسي هي:



$$ROO\bullet + NO \rightarrow RO\bullet + NO_2 \qquad (13.2)$$

إن الحسابات التفصيلية لهذا النوع من التفاعل صعبة بسبب تنوع أجناس جذور البيروكسي والأوكسي، وبسبب تراكيزها الجوية المتغيرة وغير المعروفة غالباً.

النقطة الرئيسية 3.2 من الممكن استعمال الحسابات الترموديناميكية أو الحركية لأي سيرورة كيميائية جوية، إلا أن الحسابات الحركية أكثر شيوعاً. فالحسابات الترموديناميكية وحدها غالباً ما تؤدي إلى تنبؤات خاطئة، على المدى القصير على الأقل.

التفاعلات الكيميائية الضوئية (Photochemical reactions)

إذا تحرَّينا الآن الطرائق التي يتفكك بها ثاني أكسيد النتروجين عائداً إلى أكسيد النتروجين، واجهتنا خاصية مميزة للتفاعلات الجوية هي أن كثيراً من تلك التفاعلات تتضمن مكوِّناً كيميائياً ضوئياً. نقصد بهذا أن امتصاص الطاقة الكهرمغنطيسية (الشمسية عادة) من قبل أجناس في الغلاف الجوي ضروري لتحفيز تفاعلات معينة. يتهيَّج المتفاعل لينتقل إلى حالة طاقة أعلى، وهذا ما يسهِّل سيرورات كسر الروابط أو تكوينها. حينئذ تتمثل الخطوة الأولى في التفاعل الكيميائي الضوئي بـــ:



$$XY + h\nu \rightarrow XY^{*} \qquad \text{امتصاص} \qquad (14.2)$$

تُستعمل النجمة هنا وفي أمكنة أخرى للدلالة على الجنس الموجود في حالة متهيِّجة. يتبع امتصاص الطاقة تفاعلات أخرى يمكن أن تسلك مسارات مختلفة من قبيل:



$$XY^{*} \rightarrow X + Y \qquad \text{تفكُّك} \qquad (15.2)$$

أو

(16.2) $XY^* +$ نواتج $\rightarrow$ متفاعلات أخرى

ويتحدد ثابت المعدل للتفاعل الكيميائي الضوئي، الذي يُشار إليه بـ f لتمييزه من ثابت المعدّل الحراري k، بعدة عوامل معطاة في العلاقة 17.2:

$$f = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} J_\lambda \, \sigma_\lambda \phi_\lambda \, d\lambda \qquad (17.2)$$

في هذه العبارة، λ_1 و λ_2 تمثلان الحدين الأدنى والأقصى لأطوال موجات أشعة الشمس الداخلة في التفاعل. على سبيل المثال، تساوي هاتان القيمتان على سطح الأرض 300 و 800 نانو متر تقريباً، في حين أن هذا المجال يمكن أن يمتد إلى أطوال موجات أصغر في الستراتوسفير. وتعتمد المتغيرات الأخرى في العلاقة على مجال أطوال الموجات الداخلة في التفاعل. وتمثل J السيالة الإشعاعية (radiative flux)، ويمثل σ المقطع العرضاني للامتصاص الذي يعبِّر عن مقدرة الجزيء موضوع الاهتمام على امتصاص إشعاع من النوع الذي في قيد الدراسة، و ϕ هي الإنتاجية الكمومية quantum yield، وهي نسبة عدد الجزيئات الخاضعة لتفاعل معين من قبيل التفاعلين 15.2 و 16.2 إلى عدد كمَّات الإشعاع الممتصة.

حينما يؤدي كل حدث امتصاص إلى التفاعل المقصود موضوع الاهتمام، تساوي قيمة ϕ الواحد. وعندما تُخمَّد الأجناس المهيَّجة بالتبريد بواسطة التصادمات مع غازات أخرى M (التفاعل 18.2) أو بنقل طاقتها إلى جزيئات أخرى لتهييجها (التفاعل 19.2)، وهذا ما يحصل على نطاق واسع، تكون قيمة ϕ صغيرة جداً.



(18.2) تبريد $XY^* + M \rightarrow XY + M +$ طاقة حركية



(19.2) نقل طاقة فيما بين الجزيئات $XY^* + AB \rightarrow XY + AB^*$

والحالة المتطرفة الأخرى هي أن الإنتاجية الكمومية تكون أكبر من الواحد عندما يبتدئ جزيء وحيد متهيِّج سلسلة من الأحداث التي تؤدي إلى سلسلة من التفاعلات.

وأحد التفاعلات الكيميائية الضوئية الهامة التي تحصل في التروبوسفير هو تفكُّك أكسيد النتروجين:



$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O \qquad (20.2)$$

ويكون الأكسجين الذري الناتج في هذا التفاعل في الحالة الدنيا ($O(^3P)$). إضافة إلى ذلك يمكن القول أن $O(^3P)$ يتفاعل مع الأكسجين الجزيئي لتوليد الأوزون، وهذا هو المسار الوحيد الهام لتوليد الأوزون في أسفل التروبوسفير. وتعتمد الإنتاجية الكمومية القائمة على التفكيك الضوئي في التفاعل 20.2 على طول موجة الإشعاع الكهرومغنطيسي، وهي تساوي 1 تقريباً من أجل $\lambda < 360\,\mathrm{nm}$ (بالقرب من النهاية ذات الطاقة العالية من الطيف المرئي)، لكنها تنخفض إلى الصفر عند $\lambda < 440\,\mathrm{nm}$ تقريباً. ومن الشائع القول إن الطاقة الدنيا اللازمة لتفعيل السيرورة تقترن بالإشعاع الذي يساوي طول موجته $400\,\mathrm{nm}$. ويُعطى معدّل التفاعل بـــ:

$$\mathrm{Rate} = f_1 [NO_2]$$

وكالمعتاد، يعتمد ثابت معدل المرتبة الأولى الكيميائي الضوئي f_1 على طاقة موجة الإشعاع الوارد. في حالة التفكيك الضوئي لثاني أكسيد النتروجين، تقع قيم f_1 بين $5.6\times10^{-3}\,\mathrm{s}^{-1}$ تحت ضوء الشمس الشديد، والصفر في الليل.

المثال 10.2 **عمر النصف لثاني أكسيد النتروجين تحت ضوء الشمس الشديد**

$$t_{1/2} = \ln 2/f_1$$
$$t_{1/2} = 0.693/(5.6\times10^{-3}\,\mathrm{s}^{-1})$$
$$= 124\,\mathrm{s}$$

إي إن عمر النصف الخاص بثاني أكسيد النتروجين تحت ضوء الشمس يساوي 120 ثانية تقريبا، وهذا ما يدل على أن التفكيك الضوئي سريع.

يُوازَن تفكُّك ثاني أكسيد النتروجين بالتركيب المعطى سابقاً في التفاعل 13.2 الذي يمثل أيضا سيرورة سريعة. وتُعرَف الحالة الثابتة الحاصلة بين التفكُّك والتركيب بالحالة الضوئية الساكنة وتوصَف بمساواة معدلي تفاعلي التوليد والاستهلاك:

التوليد (التفاعل 13.2) = الاستهلاك (التفاعل 20.2)

$$k_2[\text{ROO}\bullet][\text{NO}] = f_1[\text{NO}_2]$$

لذا يكون:

$$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} = \frac{k_2[\text{ROO}\bullet]}{f_1}$$

(لاحظ أن •ROO مركَّب من عدة أجناس منها الأوزون، وأن k_2 هو ثابت معدل مركَّب). في جميع الحالات، تحدِّد المعادلة الأخيرة نسبة ثاني أكسيد النتروجين إلى أكسيد النتروجين، وهي نسبة تتحقَّق سريعاً، ويمكن أن تختلف من قيمة صغيرة تحت ضوء الشمس الساطع حينما يكون f_1 كبيراً، حتى قيمة كبيرة في الليل.

يُعتبر المثال الذي استعملناه لتوضيح أهمية الكيمياء الضوئية في تفاعلات التروبوسفير واحداً من أمثلة التفاعلات التي تحصل في ذلك الجو. ثمة كثير من التفاعلات الأخرى، ومع تحرُّكنا نحو الأعلى إلى الستراتوسفير وما فوقه، نجد أن الكيمياء الضوئية تصبح أعلى أهمية. ومن الواضح أن هذا يعود إلى توفر طيف أشعة الشمس العالي الطاقة الذي لم يُمتص سابقاً في الجو العلوي شبه الخالي من الهواء. هناك يُصبح التفكيك الضوئي للجزيئات ذات طاقة الربط العالية، التي من قبيل الأكسجين الثنائي والنتروجين الثنائي، ممكناً إضافة إلى تايين الجزيئات والذرات التي تكون مستقرة عادة.

ووفقا لما ذكرناه سابقاً، نستعمل غالباً عمر النصف $t_{1/2}$ لوصف تقدُّم التفاعل عندما تحدِّد الخواص الحركية سلوك الأجناس الكيميائية في الجو. وثمة وصف بديل مشابه يُعطى بدلالة مدة المكوث residence time t (التي تسمى أيضاً العمر الغلاف الجوي) التي عرَّفناها في الفصل الأول. وفي حين أن $t_{1/2}$ تمثل المدة المستغرقة لحدوث نصف التفاعل، فإن t تمثل المدة التي ينخفض في أثنائها التركيز الأصلي إلى 1/e (37%) من القيمة الأصلية. فيما يخص تفاعلات المرتبة الأولى أو شبه المرتبة الأولى، تساوي مدة المكوث مقلوب ثابت المعدل.

النقطة الرئيسية 4.2 إضافة إلى التفاعلات الحرارية المألوفة، ثمة سيرورات جوية هامة توصف بأنها سيرورات كيميائية ضوئية جزئياً أو كلياً. تزداد طاقة أشعة الشمس مع ازدياد الارتفاع، ولذا تصبح الكيمياء الضوئية أكثر أهمية في الغلاف الجوي العلوي.

تفاعلات الجذر الحر (Free radical reactions)

السمة الأساسية الثانية التي تتصف بها السيرورات الكيميائية التي تحصل في الغلاف الجوي هي الطريقة التي تشارك بها الجذور الحرة[2] في كثير من التفاعلات. سوف نرى أنواعا مختلفة من أجناس الجذور، لكن ليس من بينها ما هو أكثر أهمية من جذر الهدروكسيل hydroxyl الحر (•OH)، وهو جنس سوف يظهر مراراً وتكراراً في دراستنا لتفاعلات الغلاف الجوي الكيميائية. يتكوّن الهدروكسيل المحايد (الذي يختلف عن أيون الهدروكسيل المشحون سلبيا OH^- البالغ الأهمية في كيمياء المحاليل المائية) في التروبوسفير بوسائل متنوعة، إلا أن أكثرها أهمية هي سيرورة رباعية الخطوات (تتضمن خطوتين كيميائيتين ضوئيتين):



$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O \qquad (20.2)$$



$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \qquad (21.2)$$

في الخطوة الثانية، يحصل اتحاد الـ O والـ O_2 على "جسم ثالث" أُشيرَ إليه بـ M في التفاعل 21.2. ونظراً إلى أن النتروجين الثنائي والأكسجين الثنائي هما أكثر الأجناس وفرة في غلاف جو الأرض، يكون الجسم الثالث عادة واحداً من تلك الجزيئات:

---

[2] الجذور الحرة هي ذرات أو جزيئات تحتوي على إلكترون منفرد واحد أو أكثر (أي لا زوج له). وهي أجناس شديدة التفاعل عادة. وفي معظم الحالات، سوف نشير إلى الجذور بنقطة (•) فوق رمز الجذر أو إلى جانبه. وفي حين أن ذرات بعض المركّبات التي تحتوي على النتروجين (كثاني أكسيد النتروجين مثلاً) أو أكسيد الكلور (ClO) تحتوي على إلكترونات منفردة، فإننا، استثنائياً، لن نشير إلى الإلكترونات المنفردة في مثيلات تلك المركبات إلا إذا كانت ثمة أجناس جذور أخرى منغمسة في التفاعل.



$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2^* + O^* \qquad (22.2)$$



$$O^* + H_2O \rightarrow 2\bullet OH \qquad (23.2)$$

إن الأكسجين الذري المتولِّد في التفاعل 20.2 هو أكسجين في حالة الطاقة الدنيا أو الأكسجين الثلاثي ($O(^3P)$)، في حين أن الأكسجين المتولِّد في التفاعل 22.2 هو أكسجين في الحالة المتهيجة أو الأكسجين الفريد singlet ($O(^1D)$). في التفاعل الأول، يوفِّر الإشعاع في المجال المرئي طاقة كافية لجعل قيمة ثابت المعدل الكيميائي الضوئي f_1 كبيرة، في حين أن التفاعل الثاني يتطلب إشعاعاً فوق بنفسجياً عالي الطاقة ($\lambda < 325\,nm$). ووجود ذرات الأكسجين ذات الحالة المتهيِّجة أمر جوهري لتكوين الهدروكسيل بالتفاعل مع ماء جوي (غازي)، وذلك وفقاً للتفاعل 23.2. وما يُنافس هذا التفاعل هي سيرورات تبريد من النوع:



$$O^* + M \rightarrow O + M + \text{طاقة حركية} \qquad (24.2)$$

ونظراً إلى وفرة كثير من الأجناس M (الأكسجين الثنائي والنتروجين الثنائي..إلخ) في الهواء، يحصل التفاعل 24.2 بسهولة، ويؤدي هذا إلى إنتاجية كمومية ϕ منخفضة في التفاعل 23.2.

ونظرا إلى التركيز المنخفض والطبيعة التفاعلية الشديدة لجذور الهدروكسيل، فإن قياس تراكيزها[3] شديد الصعوبة، إلا أن مستوياتها قُدِّرت في كثير من الحالات بقيمة بين 5×10^5 و 1×10^7 جزيء في السنتيمتر المكعب من التروبوسفير، وتقع القيم الكبيرة عند الارتفاعات القليلة وخطوط العرض المنخفضة، وفي النهار وفي المناطق الشديدة التلوث. وفي المناطق المدارية، قد يكون تركيز وسطي مقداره 2×10^6 جزيء في السنتيمتر المكعب تقديراً معقولاً. إن العوامل التي تحدد تراكيز جذور الهدروكسيل الفعلية تتعلق بالتفاعلات 20.2 حتى 24.2.

[3] F. L. Elsele and J. K. Bradshaw, "The Elusive Hydroxyl Radical: Measuring OH in the Atmosphere," *Analytical Chemistry*, vol. 65, no. 21 (1993), pp. 927A-39A.

سوف نرى فيما بعد عدداً من التفاعلات الجوية المتنوعة التي تشارك فيها جذور الهدروكسيل. إلا أن أهم تفاعلين من الناحية الكمية هما:



$$\bullet OH + CO \rightarrow \bullet H + CO_2 \qquad (25.2)$$



$$\bullet OH + CH_4 \rightarrow \bullet CH_3 + H_2O \qquad (26.2)$$

$\bullet H$ هو جذر الهدروجين، و $\bullet CH_3$ هو جذر الميثيل.

تمثِّل التفاعلات مع أول أكسيد الكربون والميثان نحو 70% و 30% من جميع التفاعلات التي تتضمن جذر الهدروكسيل في جو غير ملوَّث. في أثناء هذين التفاعلين، تتكوَّن أجناس جذور أخرى شديدة التفاعل (جذور الهدروجين والميثيل) وتخضع إلى مزيد من التفاعل:



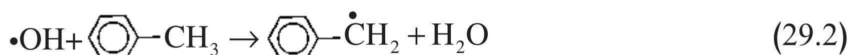
$$\bullet H + O_2 + M \rightarrow HOO\bullet + M \qquad (27.2)$$



$$\bullet CH_3 + O_2 + M \rightarrow CH_3OO\bullet + M \qquad (28.2)$$

$HOO\bullet$ هو جذر البيروكسيل المائي hedroperoxyl، و $CH_3OO\bullet$ هو جذر بيروكسي الميثيل peroxymethyle. تُعتبر نواتج جذور البيروكسي مؤكسدات هامة وفقاً لما رأيناه في حالة أكسدة أكسيد النتروجين (التفاعل 13.2).

وفي المناطق التي تحصل فيها انبعاثات غازية طبيعية أو من صنع البشر، غالباً ما تُسهم سيرورات أخرى على نحو ملحوظ في ضياع جذر الهدروكسيل. ويمكن تصنيف معظم تلك التفاعلات في فئتين. الفئة الأولى هي فئة انتزاع الهدروجين ومثالها التفاعلات مع التولين (التفاعل 29.2) ومع الفورمالديهايد (التفاعل 30.2):



$$\bullet OH + C_6H_5{-}CH_3 \rightarrow C_6H_5{-}\dot{C}H_2 + H_2O \qquad (29.2)$$



$$\bullet OH + HCHO \rightarrow H\dot{C}=O + H_2O \qquad (30.2)$$

وعلى نحو مشابه للتفاعل مع الميثان، تتولَّد أجناس جذور جديدة شديدة التفاعل في التفاعلين 29.2 و 30.2 وتتفاعل أيضاً مع الأكسجين على غرار التفاعلين 31.2 و 32.2 لتكوِّن أجناس جذور البيروكسي:



$$C_6H_5-\dot{C}H_2 + O_2 \rightarrow C_6H_5-CH_2-O-O\bullet \qquad (31.2)$$

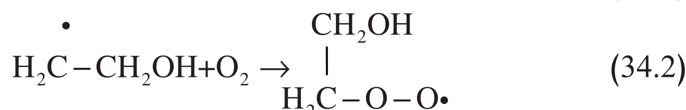


$$H\dot{C}=O + O_2 \rightarrow HOO\bullet + CO \qquad (32.2)$$

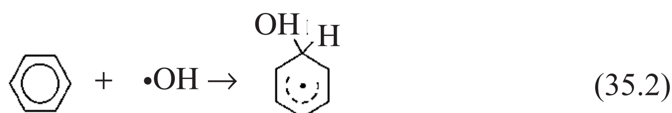
والفئة الثانية من التفاعلات هي الإضافة من خلال رابط متعدد وفق المبيَّن في التفاعلات مع الإيثان (التفاعل 33.2) والبنزن (التفاعل 35.2). مرة أخرى، تتكوَّن أجناس جديدة شديدة التفاعل تبدأ عادة سلسلة تفاعلات إضافية بإضافة الأكسجين (التفاعلين 34.2 و 36.2):



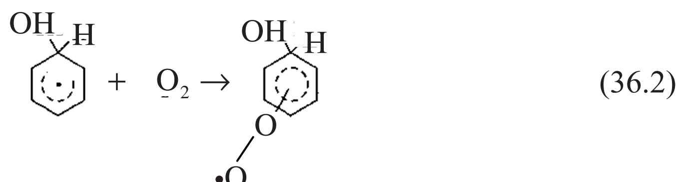
$$\bullet OH + H_2C=CH_2 \rightarrow H_2\dot{C}-CH_2OH \qquad (33.2)$$



$$H_2\dot{C}-CH_2OH + O_2 \rightarrow (CH_2OH)H_2C-O-O\bullet \qquad (34.2)$$



(35.2)



(36.2)

ثمة تنوع كبير من الأجناس العضوية في الجو بتراكيز منخفضة. ومن تلك الأجناس ما هو من منشأ حيوي تُصدره متعضيات حية أو في قيد التفسُّخ، وكيماويات لامحدودة تنطلق في الغلاف الجوي من احتراق الوقود الأحفوري ومن كثير من السيرورات الصناعية. حتى الأجناس العضوية الموجودة في المباني، فإنها تنبعث من مواد تركيبية وطبيعية متنوعة تُستعمل في البناء. والتفاعلات الكيميائية الممكنة التي تنغمس فيها هذه الكيماويات غير محدودة أيضاً، إلا أن عدداً مفاجئاً منها يُبتدأ وينتشر بواسطة الهدروكسيل أو أجناس الجذور الأخرى. وفي كثير من الحالات، تُعتبر الخطوة الأولى من هذه التفاعلات مفهومة تماماً، وهي غالباً ما تتضمن مبادئ من قبيل تلك التي ذكرناها. وثوابت المعدلات متوفرة أيضاً وهي تمكِّن من حساب معدل التفكُّك. وغالباً ما تكون خطوات التفاعل التالية أقل وضوحاً والآليات التي تقود إلى التفكُّك النهائي ليست معروفة.

جذر الهدروكسيل بوصفه مادة كيميائية صناعية

(The hydroxyl radical as an industrial chemical)

كان ثمة في الآونة الأخيرة عدد من التقارير التي تصف تطبيقات يُستعمل فيها جذر الهدروكسيل مؤكسِداً لتدمير الكيماويات العضوية المتبقية في الهواء أو الماء. وهذا يتطلب أن يكون قادراً على توليد الجذر بطريقة ملائمة وبتركيز كاف. والمثال الشائع لهذا التطبيق يتجلى في التطورات الأخيرة في تقانة إزالة التلوث من المياه الجوفية باستعمال التحفيز الضوئي[4]. لقد صُمِّم صحن على شكل قطع مكافئ بغية التقاط أشعة الشمس وتركيزها في محفِّز نصف ناقل من ثاني أكسيد التيتانيوم مغطَّس في تيار ماء جوفي جرى ضخه إلى السطح لإزالة الملوثات منه. تُفعِّل مركِّبة الأشعة فوق البنفسجية الموجودة في ضوء الشمس المحفِّز، ويجعل المحفِّز المفعَّل الماء يتفكك ويكوِّن جذور هدروكسيل غير مستقرة. تتكوَّن تلك الجذور عندما يُعطي نصف ناقل ثاني أكسيد التيتانيوم إلكتروناته الموجودة في نطاق التكافؤ valence band (vb) إلى نطاق الناقلية

---

[4] Joseph Haggin, "Current Directions of Research on Solar Energy Look Promising," *Chemical and Engineering News*, vol. 70 (1992), pp. 25-28.

حيث تتشارك فيها جزيئات الماء والأكسجين. ويحصل توليد conduction band (cb) أجناس الجذور وفقاً للطريقة[5] التالية:



$$TiO_2 + h\nu \rightarrow electron\,(cb) + h^+vb \quad (37.2)$$



$$h^+vb + OH^- \rightarrow \bullet OH \quad (38.2)$$



$$h^+vb + H_2O \rightarrow \bullet OH + H^+ \quad (39.2)$$



$$electron\,(cb) + O_2 \rightarrow O_2^- \quad (40.2)$$



$$electron\,(cb) + h^+vb \rightarrow heat \quad (41.2)$$

في سلسلة التفاعل هذه، يمثِّل h^+vb ثقوب نطاق التكافؤ، ويمثِّل electron (cb) إلكترونات نطاق الناقلية، و O_2^- هو أيون الأكسيد الفائق superoxide. وتعتمد كفاءة توليد جذور الهدروكسيل جزئياً على بلورية ومساحة سطح ثاني أكسيد التيتانيوم.

وتتصف أجناس الجذور العالية الطاقة بمقدرتها على التفكيك الأكسيدي للمركَّبات المكلوَرة المستقرة، ومن أمثلتها المذيبان الواسعا الاستعمال إثيلين ثلاثي الكلور trichloroethylene وبركلوريد الاثيلين perchloroethylene. أما نواتج التفكُّك فهي ثاني أكسيد الكربون والماء وحمض كلور الماء. وبغية إزالة أجناس الكربونات، يُجعل الماء في البداية حامضيا بعامل حموضة يساوي 5، وهذا يؤدي إلى تكوُّن ثاني أكسيد كربون غازي، وبعد الإشعاع، تُعدَّل حموضة الماء بجعل pH=7 بواسطة هدروكسيد الصوديوم. يمكن بهذه الطريقة تنظيف 400000 لتر من الماء الملوّث يومياً.

النقطة الرئيسية 5.2 تؤدي الجذور الحرة دوراً مهيمناً في كثير من التفاعلات الجوية، ويُعدُّ جذر الهدروكسيل على وجه الخصوص أهمها من هذه الناحية.

---

[5] R. Vendkatadri and R. Peters, "Chemical Oxidation Technologies: Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent and Titanium Dioxide Assisted Photocatalysis," *Hazardous Waste and Hazardous Materials,* vol. 10, no. 107 (1993).

مراجع للاستزادة (Additional Reading)

1. Atkins, P. and J. dePaula. *Physical Chemistry*. 7th ed. Oxford: Oxford University Press, 2001.
2. Chamberlain, J. W. and D. M. Hunten. *Theory of Planetary Atmospheres: An Introduction to their Physics and Chemistry.* 2nd ed. London: Academic Press, Inc., 1987.
3. Finlayson-Pitts, B. J. and J. N. Pitts (Jr.). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. New York: Academic Press, 2000.
4. Wayne, R. P. *Chemistry of Atmospheres: An Introduction to the Chemistry of the Atmospheres of Earth, the Planets, and their Satellites.* 3rd ed. Oxford: Clarendon Press, 2000.

مسائل

1- تساوي نسبة مزج الأكسجين في الغلاف الجوي 20.98%. احسب تركيزه مقدَّراً بـ $\mathrm{mol\,L^{-1}}$ و $\mathrm{g\,m^{-3}}$ عند $P^\circ = 101\,325\,\mathrm{Pa} = 1.00\,\mathrm{atm}$ و $25^\circ\mathrm{C}$.

2- احسب الضغط الجوي عند نهاية الستراتوبوز. ما مقدار تركيزَي ($\mathrm{mol\,m^{-3}}$) الأكسجين الثنائي والنتروجين الثنائي عند ذلك الارتفاع؟ ما وجه المقارنة بين قيمتَي هذين التركيزين وقيمتَي نظيرتيهما عند سطح البحر؟

3- ما مقدار الكتلة الكلية للستراتوسفير (المنطقة فيما بين 15 و60 كيلو مترا فوق سطح الأرض)؟ ما نسبة هذه الكتلة إلى كتلة الجو الكلية؟

4- بافتراض أن نسبة مزج الأوزون في جو مدينة ملوث تساوي $50\,\mathrm{ppbv}$، احسب تركيزه مقدَّرا بـ $\mathrm{mg\,m^{-3}}$ و $\mathrm{molecules\,m^{-3}}$.

5- تبيَّن أن الغازات المنبعثة من مدفأة تحرق الحطب تحتوي على 1.8% من أول أكسيد الكربون عند درجة حرارة تساوي $65^\circ\mathrm{C}$. عبِّر عن التركيز بالواحدات $\mathrm{g\,m^{-3}}$.

6- باستعمال الشكل 2.8 (الفصل الثامن)، قارن نسبة مزج الماء (المئوية) في الجو في غابة تهطل فيها أمطار مدارية في كينشاسا، وفي جمهورية الكونغو الديموقراطية (درجة الحرارة تساوي $36^\circ\mathrm{C}$، والرطوبة النسبية تساوي 92%)، وفي الولايات

المتحدة الأمريكية (درجة الحرارة تساوي $-8^\circ C$، والرطوبة النسبية تساوي 24%).

7- احسب طول الموجة الأعظمي لإشعاع طاقته تكفي لتفعيل تفكُّك أكسيد النتروجين (NO). ما هي مناطق الجو التي يتوفر فيها هذا الإشعاع؟ استعمل بيانات الملحق ب-2.

8- تُعطى المسافة الوسطى التي يقطعها جزيء الغاز قبل اصطدامه بجزيء آخر (المسار الوسطي الحر mean free path S_{mfp}) بالعلاقة:

$$S_{\text{mfp}} = \frac{KT}{\sqrt{2}P\sigma_c}$$

T هي درجة الحرارة (K)، و P هو الضغط (Pa)، و k هو ثابت بولتسمان Boltzmann's constant الذي يساوي $1.38\times10^{-23}\,\text{J K}^{-1}$، و σ_c هو مقطع التصادم العرضاني للجزيء (m^2). احسب المسار الوسطي الحر لجزيء النتروجين الثنائي عند سطح الأرض (P°, $25^\circ C$)، وعند نهاية الستراتوسفير. تساوي قيمة σ_c للنتروجين الثنائي $0.43\,\text{nm}^2$. إلامَ يشير هذا من ناحية معدل تفاعل الطور الغازي في ذَيْنك الموضعين؟

9- احسب طول الموجة الأعظمي للإشعاع اللازم لتفكيك: (أ) جزيء النتروجين الثنائي، (ب) وجزيء الأكسجين الثنائي. علِّل الفرق.

10- يُعتبر ثاني أكسيد الكربون في الستراتوسفير غاز احتباس حراري رئيسي. فهو يمتص الأشعة تحت الحمراء، وهذا ما يؤدي إلى تغيُّرات في تردد اهتزازات امتطاط الكربون-أكسجين carbon-oxygen stretching vibrations. ما هي مجالات أطوال الموجات (μm) والترددات (s^{-1}) والطاقة (J) المقترنة بهذا الامتصاص؟

11- يعتمد استقرار المركَّبات الموجودة في الستراتوسفير على مقادير طاقات الربط في الأجزاء المتفاعلة من الجزيئات. باستعمال بيانات الملحق ب-2، احسب طاقات

الربط في $HF(g)$ و $HCl(g)$ و $HBr(g)$ بغية تحديد المقدرة النسبية لهذه الجزيئات على العمل خزانات احتياطية لذرات الهالوجين halogen في كل مركَّب.

12- استعمل بيانات طاقة الربط المُجدوَلة في الملحق ب-3 لتقدير تغير المحتوى الحراري لتفاعل الطور الغازي بين جذر الهدروكسيل والميثان.

13- ما هي الجذور الحرة الموجودة ضمن الأجناس الجوية التالية؟



$$OH, O_3, Cl, ClO, CO, NO, N_2O, NO_3^-, N_2O_5$$

14- قُدِّرت قيمة ثابت معدل المرتبة الأولى للـ NO_2 في غلاف جوي داخل مبنى بـ $1.28\,h^{-1}$. احسب مدة مكوثه.

15- إذا عُبِّر عن قوانين المعدل باستعمال L^{-1} للتركيز، و Pa للضغط، فما هي واحدات ثابتي المعدل من المرتبة الثانية والثالثة k_2 و k_3؟ احسب عامل التحويل اللازم لتحويل قيم k_2 المحسوب باستعمال الوحدتين المذكورتين إلى قيم تستعمل الوحدة molecule per cm^3 للتركيز و atm للضغط.

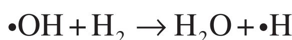
16- في التفاعل



$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$

تساوي قيمة ثابت معدل المرتبة الثانية $1.8\times10^{-14}\ \text{molecule}^{-1}\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ عند $25^\circ C$. ويساوي تركيز الـ NO في جو نظيف نسبياً $0.10\,\text{ppbv}$، ويساوي تركيز الـ O_3 $15\,\text{ppbv}$. احسب هذين التركيزين بوحدات molecule per cm^3. احسب معدل أكسدة الـ NO باستعمال وحدات التركيز molecule cm^{-3}. بيِّن كيف يمكن التعبير عن قانون المعدل بحدود شبه المرتبة الأولى، واحسب ثابت معدل شبه المرتبة الأولى الموافق.

17- عند درجة حرارة معينة، تساوي قيم عاملَيْ أرِّنيوس Arrhenius الخاصة بالتفاعل التالي:

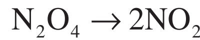


$$\bullet OH + H_2 \rightarrow H_2O + \bullet H$$

ما يلي: $A = 8\times10^{10}\ s^{-1}, E_a = 42\ \text{kJ mol}^{-1}$.

بافتراض أن تركيز جذر الهدروكسيل في الغلاف الجوي يساوي $7\times10^{5}\ \text{molecules cm}^{-3}$، وأن تركيز الـــ H_2 يساوي $530\ \text{ppbv}$، احسب معدل التفاعل (بالوحدات $\text{molecule cm}^{-3}\ \text{s}^{-1}$) لهذا التفاعل.

18- تساوي قيمة ثابت التوازن للتفاعل



$$N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$$

$K_c = 4.65\times10^{-3}\ \text{L mol}^{-1}$ عند 25°C، ويساوي تغير المحتوى الحراري القياسي الموافق $\Delta H^{\circ} = +57\ \text{kJ}$. احسب تركيز الـــ N_2O_4 في حالة التوازن في جو يساوي فيه تركيز الـــ NO_2 $200\ \mu\text{g m}^{-3}$. إذا ازدادت درجة الحرارة، فهل تتوقع أن يزداد التركيز النسبي لـــ N_2O_4 أم أنه سوف ينخفض؟

19- افتُرض[6] أن تركيز جذر الهدروكسيل في الجو المداري يتناسب مباشرة مع ثابت معدل التفكيك الضوئي لـــ O_3 لتكوين الـــ O^*، ومع تركيزي O_3 و H_2O. وهو يتناسب عكسا مع $(C_{CO} + 0.03\times C_{CH_4})$. C_{CO} هو تركيز CO، و C_{CH_4} هو تركيز CH_4، وقد جرى التعبير عن التراكيز بوصفها نسب مزج. استعمل هذه الفرضيات للتنبؤ بتراكيز الهدروكسيل النسبية في جوَّين مداريين ضمن الظروف التالية:

درجة حرارة الهواء ($^{\circ}\text{C}$)	30–25	25–20
نسبة الغيم (%)	75–50	50–25
O_3 (ppbv)	10	19
H_2O (kPa)	25<	20
CO (ppbv)	38	50
CH_4 (ppmv)	1560	1580
$J(O_3)$ (s^{-1})	1.3	0.68

6 H. Rodhe and R. Herrera, *Acidification in Tropical Countries* (Scope 36), John Wiley and Sons, Chichester; 1988.

الفصل الثالث

كيمياء الستراتوسفير– الأوزون

(Stratospheric Chemistry-Ozone)

المواضيع المشمولة:

كيمياء الأوزون في الستراتوسفير

- القلق على أوزون الستراتوسفير
- تركيب الأوزون وتفكُّكه، الدورات التحفيزية
- حسابات عددية (لمعدل التفاعل)
- المفاعيل البشرية مقابل المفاعيل الطبيعية
- "ثقوب الأوزون"

1.3 القلق على أوزون الستراتوسفير

(Concern about stratospheric ozone)

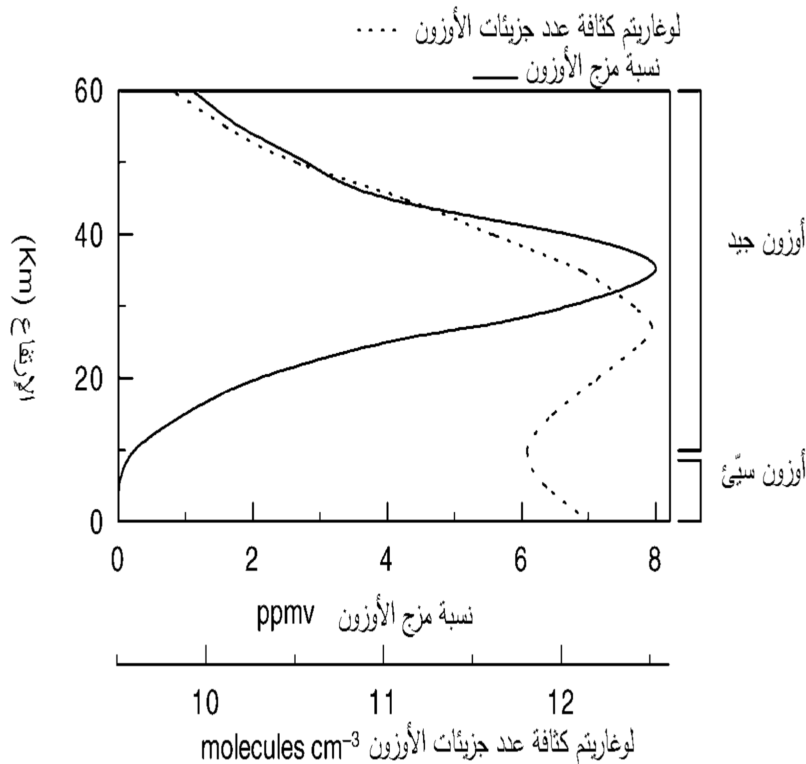
سوف نقتصر في دراستنا لكيمياء محيطنا الجوي في هذا الكتاب على التروبوسفير عموماً، أي على ذلك الجزء من الجو حيث يعيش البشر وتحصل معظم سيرورات الحياة الأخرى. أما هذا الفصل، فسيكون استثناء من حيث إننا سوف نتحرى

الجوانب الهامة لكيمياء الستراتوسفير. ويعود ذلك إلى أن جزيئات الغاز في الستراتوسفير تعمل وكأنها مراكز امتصاص تخمِّد من نفاذ أشعة الشمس إلى الأرض. ويُعدُّ مفعول ذلك التخميد النوعي والكمي عاملاً هاماً في تحديد سيرورات الحياة. يُضاف إلى ذلك، خلافاً للشمس نفسها التي تستمر في إصدار أشعتها المميَّزة بدون أن تتأثر بالأنشطة البشرية، أن مقدار تأثُّر غازات الستراتوسفير يمكن أن يتغيَّر كثيراً تبعاً للأنشطة التي يقوم بها البشر. وهذا هو السبب الكامن وراء ضرورة حيازة الكيميائيين والعلماء المحتجَزين على سطح الأرض بعض المعرفة عن كيمياء الستراتوسفير.

الستراتوسفير هو المنطقة الواقعة بين الارتفاعين 15 و50 كيلو متراً فوق سطح الأرض (الشكل 1.2). وهو يتميَّز من التروبوسفير الذي تحته والميزوسفير الذي فوقه بانعكاس اتجاه تغيُّر درجة الحرارة فيه، أي إن درجة الحرارة فيه تزداد بازدياد الارتفاع، وهذا ما يقلل من الحمل الحراري ويؤدي إلى استقراره. وعلى غرار التروبوسفير، النتروجين الثنائي والأكسجين الثنائي هما المكوِّنان الرئيسيان له، لكن الإشعاع العالي الطاقة الذي يضرب هذين الغازين، وعلى وجه الخصوص الأكسجين، يؤدي إلى تفاعلات كيميائية تختلف عن تلك التي تحصل بالقرب من سطح الأرض.

يتعلق أكثر هذه التفاعلات أهمية بتركيب الأوزون وتفكيكه. الأوزون هو غاز طبيعي النشأة ويوجد في كل الجو، ونسبة مزجه العظمى توجد عند ارتفاعات تمتد من 15 حتى 30 كيلو متراً فوق سطح الأرض. ويمكن وصف أوزون الستراتوسفير بـــ "الأوزون الجيد" لأسباب سوف تتَّضح قريباً. وتسمى هذه المنطقة غالباً بـــ "طبقة الأوزون".

يبيِّن الشكل 1.3 منحنيين لتوزُّع الأوزون بطريقتين، إحداهما تعبِّر عن نسبة المزج، والأخرى تعبِّر عن لوغاريتم كثافة عدد الجزيئات. إن من الهام أن نلاحظ الفرق بين المنحنيين، ففي الحالة الأخيرة يمكنك أن ترى أن كثافة جزيئات الأوزون بالقرب من سطح الأرض تزداد عملياً بنحو مرتبة كِبَر في طبقة الأوزون. وبالقرب من سطح الأرض، يمكن لمستويات الأوزون العالية أن تكون سامة للنبات والحيوان. وخلافاً لأوزون الستراتوسفير، يمكن وصف هذا الأوزون بأنه "أوزون سيئ". سوف نناقش جوانب كيمياء التروبوسفير في الفصل الرابع.



الشكل 1.3: هيئة تركيز الأوزون في التروبوسفير، معطاة بنسبة المزج (الخط المستمر) وبلوغاريتم كثافة عدد الجزيئات (الخط المقطَّع). وتصف العبارتان "أوزون جيد" و"أوزون سيّئ" الفوائد التي يجنيها البشر من تزايد التركيز. اقتُبست البيانات، بعد الموافقة، من:

R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres* (Oxford: Clarendon Press, 1991).

الأوزون: الخواص البيئية

- الأوزون الجيد: يحمي الأوزون الموجود في الستراتوسفير النباتات والحيوانات الموجودة على سطح الأرض بامتصاصه أشعة الشمس فوق البنفسجية عالية الطاقة.
- الأوزون السيئ: يؤذي أوزون التروبوسفير الحيوانات والنباتات بسبب مقدرته الكبيرة على الأكسدة.

تقع نسبة مزج الأوزون في طبقة الأوزون الموجودة في الستراتوسفير ضمن مجال الأجزاء من المليون، لذا فإنه حتى في تلك المنطقة لا يمثل إلا جزءاً صغيراً من عدد الجزيئات الكلية. إلا أن هذا التركيز الصغير نسبياً على درجة كبيرة من الأهمية في حجب الأشعة فوق البنفسجية الضارة التي لولاه لوصلت إلى الأرض. يُعدُّ الأوزون في الستراتوسفير مرشِّحاً فعالاً من حيث امتصاصه للأشعة فوق البنفسجية التي تقع أطوال موجاتها في المجال بين 200 و315 نانو متراً.

أشعة الشمس والحياة النباتية والحيوانية

(Solar radiation and plant and animal life)

تُصدِر الشمس إشعاعاً كهرومغناطيسياً يغطي طيفه مجالاً واسعاً من أطوال الموجات يمتد بين أكثر من 1000 مكرو متر وأقل من 250 نانو متراً. وتقع القيمة العظمى لشدة الإشعاع عند 550 نانو متراً، أي في المنطقة الصفراء من الطيف المرئي. ووفقاً لما سوف نراه في الفصل الثامن، يُعتبر هذا الإشعاع شبه أمثلي للتركيب الضوئي وإنتاج الكتلة الحيوية. ومن الواضح أن الحياة قد تطورت بحيث تتلاءم مع هذا الإشعاع.

وتوفِّر الفوتونات ذات الموجات الطويلة نسبياً (المرئية وتحت الحمراء) الحرارة والضوء، محدِّدة بذلك مناخ الأرض وجميع مناحي النشاط الحيوي. وتحتل الموجات القصيرة، أي الأشعة فوق البنفسجية، جزءاً صغيراً من سيالة الإشعاع الكلية، إلا أنها ذات أهمية كبرى لعدة أسباب، أحدها أنها يمكن أن تكون ضارة، وحتى مميتة، للمتعضيات الحية. لذا يُصنَّف[1] هذا الإشعاع الخطر حيوياً في ثلاث فئات:

- UV-A: الصنف A من الأشعة فوق البنفسجية، وتقع أطوال موجاته بين 315 و400 نانو متر (وهي الأشعة فوق البنفسجية القريبة من المجال المرئي، وتمثل 7% من السيالة الشمسية الكلية). ليست هذه الأشعة ضارة للكائنات الحية على المدى القصير.

[1] D. H. Miller, *Energy at the Surface of the Earth* (New York: Academic Press Inc., 1981).

- UV-B: الصنف B من الأشعة فوق البنفسجية، وتقع أطوال موجاته بين 280 و315 نانو متراً (تمثل 1.5% من سيالة الشمس الكلية). يمكن لهذه الأشعة أن تكون ضارة لكل من النباتات والحيوانات، خاصة بعد التعرض إليها مدة طويلة.

- UV-C: الصنف C من الأشعة فوق البنفسجية، وتقل أطوال موجاته عن 280 نانو متراً (تمثل 0.5% من سيالة الشمس الكلية)، وهذه أشعة تؤذي بسرعة جميع أنواع الكائنات الحية.

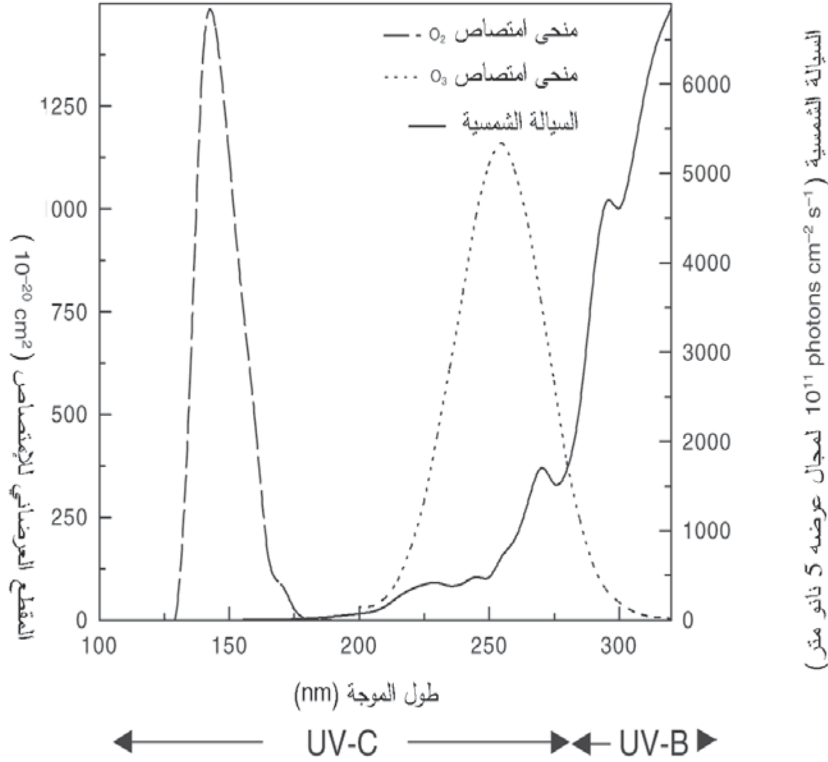
يُري المنحني المستمر في الشكل 2.3 جزء الأشعة فوق البنفسجية من الإشعاع الشمسي. تخترق السيالة الصغيرة من الأشعة فوق البنفسجية التي تقل أطوال موجاتها عن 280 نانو متراً الجو العلوي، إلا أن الأوزون (المنحني المنقَّط) وأجناساً جوية أخرى (الأكسجين، المنحني المقطَّع) تمتصها كلياً قبل وصولها إلى سطح الأرض. من ناحية أخرى، تُمتص أشعة المنطقة A والجزء الذي يساوي 1.5% في المنطقة B جزئياً فقط. إن الأوزون هو المسؤول عن اعتراض فوتونات الأشعة فوق البنفسجية، لكن وفقاً للمبيَّن في الشكل 2.3، فإن المقطع العرضاني للامتصاص فيه صغير نسبياً في المنطقة B، وتنعدم مقدرته على الامتصاص في المنطقة A. وحيثما تكون تراكيز الأوزون في الستراتوسفير منخفضة جداً، يمكن لمستوى خطير من الأشعة B أن يخترق التروبوسفير. ويمكن لهذه الأشعة أن تؤثِّر تأثيراً سيئاً في السيرورات الحيوية، وهي المسؤولة في المقام الأول عن حدوث نوعين من سرطان الجلد هما سرطان الخلايا القاعدية البطانية basal cell carcinoma وسرطان البقع السوداء melanoma.

مخاطر الأشعة فوق البنفسجية B على الإنسان

(UV-B radiation dangers to humans)

تُعتبر الأشعة فوق البنفسجية B أكبر مصدر لقلق البشر (وخاصة لأصحاب البشرة الفاتحة) لأنها يمكن أن تؤدي إلى إتلاف الخلايا ضمن الطبقات الوسطى من الجلد. تتمثَّل استجابة الجسم الإيجابية للأشعة B بإنتاج الميلانين melanin، والدليل عليه هو اسمرار البشرة، وهذا ما يحمي إلى حدٍّ ما من المزيد من الأذى. أما الأشعة A فقد

اعتُبرت عادة أقل خطورة، إلا أنه من المعروف أنها تخترق الجلد بكفاءة وتُسهم في تلف الخلايا المقترن بتقدم السن حينما يتعرض الجسم إلى أشعة الشمس مدة طويلة.



الشكل 2.3: منحنيا امتصاص الأكسجين (المنحني المقطَّع) والأوزون (المنحني المنقَّط) ومنحني كثافة السيالة الشمسية (المنحني المستمر) على امتداد منطقة الأشعة فوق البنفسجية الضارة حيوياً. اقتُبست البيانات بعد الموافقة من:

J. W. Chamberlain and D. M. Hunten, *Theory of Planetary Atmospheres* (London: Academic Press, 1987).

ثمة مستحضرات صيدلانية على شكل مراهم وطلاءات تقلِّل، حين تطبيقها على الجلد اختراق الأنواع الضارة من الأشعة له. تحتوي ماصات الشمس (sunscreens) على كيماويات من قبيل ساليسيلات البنزيل (benzyl salicylate) أو السينَّامات (cinnamate) التي تمتص بكفاءة الأشعة الموجودة في المجال من 250 حتى 325 نانو متراً، مانعة بذلك الأشعة من اختراق الجلد. ويمكن أيضاً أن تحتوي على منظفات جذرية

حرة بوصفها حماية إضافية. تتحدَّد فعالية مستحضرات حجب الشمس بمقدرتها على امتصاص الإشعاع في المنطقة المناسبة من الطيف الكهرومغنطيسي. ووفقاً لما تنص عليه علاقة قانون بير (Beer's law)، يعتمد ذلك على الطبيعة المتأصلة في المركَّب وعلى تركيزه (المعرَّف بالنسبة المئوية للمكوِّن الفعال في الطلاء)، وعلى طول المسار (المعرَّف بسماكة طبقة الطلاء). ولقياس الفعالية، يُستعمل عامل الوقاية من الشمس sun protection factor (SPF). على سبيل المثال، تمثِّل قيمة عامل الوقاية التي تساوي 15 مقدرة على امتصاص 93% من الأشعة فوق البنفسجية B باستعمال المراهم الشائعة. وتعني هذه القيمة العددية أن الشخص يجب أن يكون قادراً على التعرُّض إلى الشمس مدة أطول بـــ $100/(100-93)=15$ مرة من المدة التي يمكنه التعرُّض إليها في حالة عدم وجود الواقي. إن معظم المواد الماصة المستعملة في حواجب الشمس غير فعالة في حجب الأشعة A.

أما موانع الشمس (sunblocks) فهي مستحضرات مشابهة إلا أنها تحتوي على جسيْمات صلبة من أكسيد الزنك أو ثاني أكسيد التيتانيوم عادة، وتمنع عبور الأشعة فيزيائياً بعكسها بعيداً عن سطح البشرة. ونظراً إلى أن هذه سيرورة مادية، تُعتبر تلك المواد فعّالة في تقليل اختراق جميع أنواع الإشعاع.

قياس الأوزون في الغلاف الجوي

(Measuring ozone in the atmosphere)

ليس قياس مقدار الأوزون في الغلاف الجوي مهمة سهلة. إنه ليس كأخذ عيّنة من الماء أو التربة ونقلها بسهولة إلى المخبر لتحليلها. في بعض الحالات يمكن أخذ كمية من الغاز، إلا أن الأوزون يتلف بسرعة بتفاعله مع مادة الوعاء. وحتى لو كان من الممكن جلب عيّنة منه من مكان مرتفع في الغلاف الجوي، فإنه سوف يكون من الصعب قياسها بسبب تركيز الأوزون المنخفض هناك. لذا، وعوضاً عن جلب عينة منه، تُرسل تجهيزات القياس إلى الجو وتُجرى القياسات في مكان وجود الأوزون. ثمة اليوم عدد من المحطات " الحقلية " التي تقوم بقياس الأوزون على نحو مستمر، بعضها موجود في مواقع رصد أرضية، وبعضها الآخر محمول جواً على مناطيد أو طائرات أو أقمار

صنعية. والصفة المشتركة بين جميع هذه المنظومات هي تجهيزات القياس المستعملة فيها والتي تعمل على قياس امتصاص الضوء في المجال فوق البنفسجي. فوفقاً لما رأيناه من قبل، يمتص الأوزون الإشعاع الذي تقع أطوال موجاته بين 200 و315 نانو متر (الشكل 2.3)، ويكون الامتصاص أعظمياً بالقرب من 255 نانو متراً. إن هذه المقدرة على الامتصاص هي التي تُستغل لتحديد تركيز الأوزون في الغلاف الجوي. وفيما يلي بضعة أمثلة ووصف بسيط لبعض المنظومات المستعملة حالياً في قياس الأوزون.

منظومات قياس الأوزون الأرضية

STROZ-LITE (Ground-based ozone measuring systems)

تعتمد المنظومات الأرضية عادة على ضوء الليزر ومقراب كبير للرصد، ومن أمثلتها منظومة تجربة عربة ليدار أوزون الستراتوسفير Stratospheric Ozone Lidar Trailer Experiment (STROZ-LITE) system العاملة منذ عام 1988. إنها منظومة ليدار (كشف وقياس مسافة بالضوء light detection and ranging Lidar) متنقلة محمولة على شاحنة طولها 45 قدماً. تستطيع هذه المنظومة رسم الهيئة العمودية لتراكيز الأوزون ودرجة الحرارة وتراكيز الجسَيْمات المعلَّقة أيضاً. فحين إرسال ضوء بطول موجة ملائمة (308 نانو متر) عمودياً عبر الجو، يُمتَص جزئياً بواسطة الأوزون، وتكون درجة تخميده متناسبة مع المقدار الكلي للأوزون في عمود الهواء. لكن المادة الجسَيْمية الموجودة في عمود الهواء تمنع مرور الإشعاع أيضاً، لا بامتصاصه، بل ببعثرته. وبغية تجاوز هذه المشكلة، يُجرى قياس ثان بواسطة ضوء ذي طول موجة آخر (351 نانو متراً) لا يمتصه الأوزون. ويكون مقدار الأوزون متناسباً مع الفرق بين قيمتي الامتصاص المرصودتين. تسمى طريقة تحديد تراكيز الأوزون هذه بطريقة ليدار الامتصاص التفاضلي (Differential Absorption Lidar (DIAL.

ويُستعمل مطياف دوبسون للأوزون Dobson ozone spectrometer، الذي يعتمد على مبدأ مشابه، لدراسة الأوزون الكلي في عمود من الهواء. ابتُكر هذا المقياس في عشرينيات القرن العشرين، وأصبح مِقيَساً تُقارن به المنظومات الأخرى. يقيس جهاز دوبسون شدة الأشعة فوق البنفسجية الشمسية عند أربعة أطوال موجية، يمتص الأوزون اثنين منها، ولا يمتص الاثنين الآخرين. وباستعمال الفرق بين القيم الموافقة للامتصاص

وعدم الامتصاص، يُحسب المقدار الكلي للأوزون في عمود الهواء باستعمال "وحدة دوبسون Dobson Unit".

تُعرَّف وحدة دوبسون DU بدلالة سماكة مكافئة من الأوزون الصافي. يحتوي عمود من الهواء، تساوي قيمة دوبسون فيه 300 DU (وهي قيمة قريبة من المتوسط العام للأوزون في الغلاف الجوي)، على مقدار الأوزون الموجود في طبقة أوزون صاف سماكتها 3 ميلِّيمتر عند $0^{\circ}\mathrm{C}$ و P°. باستعمال قانون الغاز المثالي، يمكننا القول إن عموداً من غاز الأوزون الصافي، مساحة مقطعه العرضاني تساوي متراً مربعاً واحداً وسماكته تساوي 3 ميلِّيمتر يحتوي على n مولا من الأوزون:

$$101325\,\mathrm{Pa}\times 0.00300\,\mathrm{m}^3 = n\times 8.315\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}\times 273\,\mathrm{K}$$
$$n = 0.134\,\mathrm{mol}$$

وهذا يكافئ عدداً من جزيئات الأوزون يساوي:

$$0.134\,\mathrm{mol}\times 6.024\times 10^{23}\,\mathrm{molecules\,mol^{-1}} = 8.07\times 10^{22}\,\mathrm{ozone\,molecules}$$

أي حيثما تكون قيمة الأوزون المقاسة مساوية لـــ 300 DU، يكون ثمة ما مقداره 8.07×10^{22} جزيئا من الأوزون في عمود من الهواء مساحة مقطعه العرضاني تساوي متراً مربعاً واحداً. لكن هذه الجزيئات لا تتوزَّع توزُّعاً متجانساً ضمن العمود الجوي، وكثافتها العظمى تقع على ارتفاع 25 كيلو متراً تقريباً، وفق المبين في الشكل 1.3.

منظومة رسم الأوزون الكلي تومس TOMS

أدت القياسات بواسطة الأقمار الصنعية إلى تطوير منظومة رسم الأوزون الكلي (Total Ozone Mapping System TOMS). وجرى في الآونة الأخيرة تطوير نسخة محسَّنة منها هي جهاز رصد الأوزون أومي (Ozone Monitoring Instrument OMI) لدى الوكالة الهولندية لبرنامج الطيران والفضاء بالتعاون مع معهد الأرصاد الجوية الفنلندي. وسوف يتابع هذا الجهاز إجراء قياسات تومس وغيرها من الموسطات الجوية ذات الصلة بكيمياء الأوزون والمناخ. يرصد أومي الإشعاع الشمسي

المتبعثر الموجود في المجال المرئي ومجال الأشعة فوق البنفسجية. وبهذه الطريقة تُرصد الأرض بواسطة 740 مجالاً من أطوال الموجات على طول مدار القمر الصنعي وضمن مسار عريض بقدر يكفي لتغطية الأرض كلها في يوم واحد، وهذا ما يتطلب 14 دورة للقمر الصنعي حول الأرض. ويمكن تضييق المشهد ذي البعدين 24×13 كيلو متراً إلى مشهد بعداه 13×13 كيلو متراً، وهذا يمكِّن من كشف وتعقُّب تراكيز الأوزون ومصادر تلوث المدن في شتى أنحاء العالم على أساس يومي. انظر المسألة 11.3 التي تُستعمل فيها بيانات حُصِّلت بواسطة القمر الصنعي تومس عند مواقع مختلفة في عام 2001.

أروتِل

AROTEL (Airborne Raman, Ozone, Temperature and Lidar)

طُوِّر ليدار الأوزون ودرجة الحرارة والجسَيْمات المحمول جواً رامان (أروتِل) (airborne Raman, ozone, temperature and lidar Arotel) بالتعاون بين علماء مركز غودَّارد (Goddard) لبحوث الطيران ومركز بحوث لانغلي Langey التابعين لوكالة الطيران والفضاء الأمريكية ناسا NASA. وقد صُمِّم هذا الجهاز وبُني لحمله على طائرة طراز DC-8 لقياس الهيئة العمودية لدرجة الحرارة والجسَيْمات وتراكيز الأوزون. يرسِل الجهاز ويستقبل ضوءاً ليزرياً عند أطوال الموجات 308 و 355 و 532 و 1064 نانو متراً. وإضافة إلى استقباله للموجات المرسلة، يستقبل أيضا إشاراته المتبعثرة عند 332 و 387 نانو متراً. وقد استُعمل الجهاز أول مرة لدراسة الستراتوسفير القطبي في تجربة ضياع الأوزون والتيقُّن منه Sage III ozone loss and validation experiment (SOLVE) التي ابتُدئت في كيرونا بالسويد في أثناء فصل شتاء عامي 1999–2000. وكانت لأروتل أربع مهام رئيسية لجمع البيانات: (1) هيئة عمودية للأوزون عند ارتفاعات بين 14 و 30 كيلو متراً، و (2) هيئة عمودية لدرجات الحرارة عند ارتفاعات بين 13 و60 كيلو متراً تقريباً، و(3) هيئة عمودية لتبعثر الجسَيْمات المعلقة، و(4) زوال استقطاب الجسَيْمات عند 532 نانو متراً.

وعلى غرار جميع أجهزة الليدار، يتألف أروتِل من ثلاثة مكوّنات رئيسية: المرسل والمستقبل ومنظومة تحصيل البيانات. ويتألف المرسل من ليزرين مختلفين: ليزر فوق بنفسجي XeCl (إكسَّايمر excimer) يُرسل موجة طولها 308 نانو متر، وليزر

نيوديميوم ياغ (عقيق النيوديميوم – إيتريوم – ألمنيوم Neodymium Yttrium Aluminium Garnet) يُرسل موجات أطوالها 1064 و532 و355 نانو متراً. أما المستقبل الرئيسي فهو مقراب عادي تساوي فتحته 41 سنتيمتراً. وتُستخلص بيانات الأوزون باستعمال تقنية ليدار الامتصاص التفاضلي المذكورة آنفا.

يمكن الحصول على مزيد من التفاصيل من مواقع الوِب المبيّنة في نهاية الفصل.

تراكيز الأوزون في الستراتوسفير

(Ozone concentrations in stratosphere)

تتغيَّر تراكيز أوزون الستراتوسفير تبعاً للموقع على الأرض والزمن. وتساوي قيمة متوسط وحدة دوبسون في العالم نحو 300 DU، وتختلف القيمة الفعلية من 250 عند المناطق المدارية حتى 450 عند أجزاء من المناطق الشمالية أو الجنوبية. وتختلف التفاوتات اليومية المحلية في أي موقع، والمقترنة بتغيرات الطقس القصيرة الأجل، بين 20 و30 وحدة دوبسون عادة. إلا أن التغيرات الفصلية كبيرة، فعلى سبيل المثال، كان المتوسط اليومي في عامي 2001 و 2002 في مدينة واشنطن بين 290 وحدة دوبسون في شهر نوفمبر (تشرين الثاني) و370 وحدة في شهر مايو (أيار). إنه لمن الطبيعي أن تكون مستويات الأوزون عالية في فصلي الشتاء والربيع، وأن تنخفض في أثناء الصيف والخريف.

سؤال فِرمي

ما طول المدة التي يستطيع شخص أوربي بقاءها تحت أشعة شمس ما بعد الظهر بدون وقاية، قبل أن تحرق الشمس جلده، عندما تكون قيمة طبقة الأوزون 375 و325 وحدة دوبسون؟

تُستعمل عبارة "ثقب الأوزون" لوصف الترقُّق الذي يحصل في منطقة من طبقة الأوزون من قبيل ذاك الذي رُصد في السنوات الأخيرة في فصل الربيع فوق القطب الجنوبي (أكتوبر (تشرين الأول))، وفيما بعد فوق القطب الشمالي (مارس (آذار)). ليست التسمية "ثقب الأوزون" دقيقة تماماً، لأن الأوزون لا يختفي من المناطق القطبية

للستراتوسفير، بل تقل تراكيزه على نحو ملحوظ. على سبيل المثال، بيَّنت بعض قياسات ثقب الأوزون في القطب الجنوبي أن تركيزه يقل عن 150 وحدة دوبسون.

ثمة مسألتان هامتان تخصان تراكيز الأوزون في الستراتوسفير. أولاهما تتعلق بالتراكيز الوسطية العامة مع تفاوتاتها الشهرية والإقليمية، والعوامل التي تؤثر في تلك القيم. والثانية تخص التراكيز التي تبدو شاذة في مناطق معينة من غلاف جو الأرض، خاصة مناطق القطبين الشمالي والجنوبي، وهي المناطق التي أدت فيها الأنشطة البشرية إلى أكبر تأثير في التغيرات الطبيعية. سوف نناقش هاتين المسألتين بمزيد من التفصيل فيما بعد في هذا الفصل، وذلك بعد استقصاء بعض تفاصيل كيمياء الأوزون "الطبيعي".

النقطة الرئيسية 1.3 يحتوي الستراتوسفير، وهو المنطقة الواقعة بين الارتفاعين 15 و 50 كيلو متراً، على تراكيز مرتفعة للأوزون. ويُنظِّم هذا الأوزون مقدار الأشعة فوق البنفسجية التي تصل إلى سطح الأرض، موفِّرا مفعولاً واقياً منها للكائنات الحية. لذا ينطوي النقص الحاد في أوزون الستراتوسفير على احتمال حصول أضرار بالغة للحياة النباتية والحيوانية على الأرض.

2.3 الكيمياء المقتصرة على الأوكسجين: تكوين الأوزون وضياعه

(Oxygen-only chemistry-formation and turnover of ozone)

سلسلة تفاعل تشابمان (Chapman reaction sequence)

يمكن وصف تركيب الأوزون وتفكُّكه في الستراتوسفير باستعمال كيمياء الأجناس التي تحتوي على الأكسجين فقط. وكان أول من فعل هذا هو تشابمان[2] (Chapman) الذي ضمَّن الوصف أربعة تفاعلات أساسية. ومثَّلت المحتويات الحرارية المعطاة مع التفاعلات مجموعة الطاقة المنغمسة في تكوين الروابط بين الذرات وكسرها، واشتُقَّت

[2] S. A. Chapman, "A Theory of Upper-Atmosphere Ozone," *Journal of the Royal Meteorological Society*, vol. 3 (1930), p. 103.

الطاقة في اثنين من التفاعلات من الشمس. باستعمال التحويلات الثرموديناميكية، تُعتبر طاقة الشمس دائماً سالبة القيمة.

التركيب:

$\Delta H^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$



$O_2 + h\nu(\lambda < 240\,\text{nm}) \rightarrow O + O$ بطيء $-E(h\nu) + 498.4$ (1.3)



$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ سريع -106.5 (2.3)

التفكيك:



$O_3 + h\nu\,(\lambda \sim 230\text{-}320\,\text{nm}) \rightarrow O_2^* + O^*$ سريع $-E(h\nu) + 386.5$ (3.3)



$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$ بطيء -391.9 (4.3)

تمثِّل M في التفاعل 2.3 جسماً ثالثاً محايداً، وهو عادة N_2 أو O_2 الموجودان في الستراتوسفير بأكبر نسبة (أكبر من 99%). و $E(h\nu)$ هي طاقة الفوتون التي تزيد على ما هو ضروري لإحداث التفاعل.

نبدأ في التفاعلات المقتصرة على الأكسجين بسيرورة التركيب. يتصف التفاعل الكيميائي الضوئي 1.3 بالبطء، وينجم عنه جنسان من الأكسجين الفردي (odd oxygen)، أي جنسان يحتوي كل منهما على عدد فردي من ذرات الأكسجين (واحدة في هذه الحالة). ويُحسب مقدار الطاقة، ومن ثَمَّ طول موجة الإشعاع اللازم لحدوث هذه السيرورة وفقاً لما يلي. نفترض هنا أن تغير المحتوى الحراري مستقل عن درجة الحرارة.

المثال 1.3 **تغيُّر المحتوى الحراري المقترن بتفكُّك الـ O_2**

تُعطى ΔH° للتفاعل 1.3 بـ:

$$\Delta H^\circ = 2\Delta H_f^\circ(O(g)) - \Delta H_f^\circ(O_2(g))$$

$$= 2 \times 249.2 - 0$$

$$= 498.4\,\text{kJ mol}^{-1}$$

تعبِّر النتيجة عن مقدار الطاقة اللازم للتفاعل. أُخذِت قيم المحتوى الحراري من الملحق ب−2.

يحتاج تكوين مولَيْن من غاز الأكسجين الفردي من مول واحد من غاز الأكسجين الثنائي إلى طاقة مقدارها $498.4\,\text{kJ}$. ويبيِّن المثال التالي طريقة حساب طول موجة الضوء المقترن بهذا المقدار من الطاقة.

المثال 2.3 **العلاقة بين الطاقة وطول موجة الأشعة فوق البنفسجية**

$$\lambda = \frac{hcN_A}{E}$$

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34}\,\text{J s} \times 2.998 \times 10^{8}\,\text{m s}^{-1} \times 10^{9}\,\text{nm m}^{-1} \times 6.022 \times 10^{23}\,\text{mol}^{-1}}{498\,400\,\text{J mol}^{-1}}$$

$$= 240.0\,\text{nm}$$

تكافئ الطاقة التي مقدارها 498.4 كيلو جول أشعة شمسية طول موجتها يساوي 240 نانو متراً.

نظرا إلى العلاقة العكسية بين طول الموجة والطاقة، فإن الإشعاع الذي يزيد طول موجته على 240 نانو متراً لا يمتلك طاقة كافية لتفكيك جزيء الأكسجين الثنائي. لذا فإن هذا الإشعاع الذي لا يُمتص يخترق الستراتوسفير إلى التروبوسفير ليصل في النهاية إلى سطح الأرض.

يتصف التفاعلان 2.3 (التركيب) و3.3 (التفكيك) بأنهما سريعان جداً ويُحدِثان التحويل بسرعة فيما بين ذرات الأكسجين المستقلة والأوزون، وهو جنس آخر من الأكسجين الفردي. ومع أن أعمار الأجناس المختلفة قصيرة جداً، فإن عمر الأكسجين الفردي الكلي طويل جداً، وهو من رتبة الشهور أو السنوات. أما ΔH° (التفاعل 2.3)

اللازم لتكوين الأوزون من ذرات الأكسجين ذات الطاقة الدنيا وجزيئات الأكسجين الثنائي فيُحسب وفق ما يلي.

المثال 3.3 **تغيُّر المحتوى الحراري في تفاعل تكوين الأوزون**

في التفاعل 2.3:

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_{\mathrm{f}}^{\circ}(\mathrm{O_3(g)}) - \Delta H_{\mathrm{f}}^{\circ}(\mathrm{O(g)}) - \Delta H_{\mathrm{f}}^{\circ}(\mathrm{O_2(g)})$$

$$= 142.7 - 249.2 - 0$$

$$= -106.5\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$

تشير القيمة السالبة هنا إلى أن التفاعل يُحرِّر طاقة.

يبدو التفاعل 3.3 وكأنه معكوس التفاعل 2.3، إلا أن الفحص الدقيق يكشف عن مفهوم هام يجب أخذه في الحسبان. حينما يتفكَّك الأوزون ضوئياً، وفقاً لنظرية انحفاظ التدويم (السبين spin)، فإن الأكسجين الثنائي والأكسجين الذري الناتجين يجب أن يكونا في حالة الطاقة الدنيا (الثلاثية) أو الحالة المتهيجة (الشاذة). ويتطلب تكوين الجنسين في حالة الطاقة الدنيا طاقة لا تزيد على $106.5\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ (الحساب مشابه لذاك الوارد في المثال 3.3 للتفاعل 2.3)، وهي طاقة توافق طول موجة يساوي 1123 نانو متراً في منطقة الأشعة تحت الحمراء. لكنْ وفقاً للمبيَّن في العلاقة 5.3، يعتمد ثابت المعدل الخاص بتفاعل كيميائي ضوئي على مقطع الجزيء العرضاني للامتصاص (σ_λ)، وتعتمد قابلية الامتصاص على طول موجة الإشعاع:

$$f = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} J_\lambda \ \sigma_\lambda \ \phi_\lambda \ d\lambda \qquad (5.3)$$

فإذا جرى استقراء منحني الأوزون في الشكل 2.3 عند طول الموجة 1123 نانو متراً، تبيَّن أن المقطع العرضاني للامتصاص سوف يكون صغيراً جداً عند هذا الطول الموجي. لذا، ونظراً إلى أن جزيئات الأوزون لا تمتص الفوتونات عند 1123 نانو متراً

امتصاص ملحوظاً، فإن قيمة ثابت معدل التفكيك f إلى نواتج في حالة الطاقة الدنيا يقارب الصفر.

أما حساب الطاقة اللازمة لإنتاج الجنسين المتهيجين $O_2(^1\Delta_g)$ و $O(^1D)$، فيتضمن طاقتي التهييج E_e لـ $O_2(g)$ و $O(g)$ اللتين تساويان $90\,kJ\,mol^{-1}$ و $190\,kJ\,mol^{-1}$.

المثال 4.3 **تغيُّر المحتوى الحراري اللازم لتفكيك الأوزون إلى جنسين متهيجين ضوئياً**

في التفاعل 3.3:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(O(g)) + E_e(O) + \Delta H_f^\circ(O_2(g)) + E_e(O_2) - \Delta H_f^\circ(O_3(g))$$

$$= 249.2 + 190 + 0 + 90 - 142.7$$

$$= 387\,kJ\,mol^{-1}$$

أي إن الطاقة الشمسية اللازمة لإنتاج جنسين متهيجين أكبر من تلك اللازمة لإنتاج الجنسين نفسيهما في حالة الطاقة الدنيا.

توافق الطاقة المحسوبة في المثال 4.3 طول موجة يساوي 309 نانو متر، ويمكن للإشعاع، الذي يساوي طول موجته هذا المقدار أو يقل عنه، إحداث التفكيك. والمنطقة بين 325 و 200 نانو متر هي منطقة الطيف الذي يمتص الأوزون فوتوناته بقوة. إن الامتصاص الذي يعقبه تفكيك هو السيرورة التي تحمي الأرض من الأشعة فوق البنفسجية الضارة.

يصف التفاعل 4.3 آلية لتدمير أجناس الأكسجين الفردي. وهو سيرورة ناشرة للحرارة ($\sim -400\,kJ\,mol^{-1}$)، إلا أن طاقة تفعيل التفكيك العالية نسبياً ($18\,kJ\,mol^{-1}$) والتراكيز المنخفضة جداً لجنسي الأكسجين الفردي تجعلان التفاعل سيرورة بطيئة في الستراتوسفير.

طبقة الأوزون (Ozone layer)

تفسِّر التفاعلات المذكورة آنفاً وجود طبقة الأوزون في الستراتوسفير. أما في الجزء العلوي من الستراتوسفير، فيكون الإشعاع الشمسي العالي الطاقة قوياً، ولذا يكون عمر الأكسجين الثنائي قصيراً بسبب تفككه إلى ذرات أكسجين (يساوي عمر الأكسجين الثنائي عند ارتفاع مقداره 50 كيلو متراً ساعة واحدة تقريباً). لذا تكون نسبة الـــ O إلى الـــ O_2 كبيرة نسبياً، لكنْ نظراً إلى أن التركيز الكلي للأكسجين منخفض، يبقى إنتاج الأوزون محدوداً بالتفاعل 2.3. وعند الارتفاعات الصغيرة، يوجد كثير من جزيئات الأكسجين الثنائي، مع قليل من الإشعاع ذي الطاقة الكافية لتفكيكه، ولذا يكون التفكيك محدوداً بالتفاعل 1.3. وعند ارتفاع يساوي 20 كيلو متراً، يساوي عمر الأكسجين الثنائي نحو 5 سنوات. وفي المنطقة فيما بين هذين الارتفاعين، يوجد كل من الأكسجين الثنائي والإشعاع العالي الطاقة الكافي لجعل معدل إنتاج ذرات الأكسجين (ومن ثمَّ الأوزون) أعظمياً. وقد جرى التنبؤ بكثافة عدد جزيئات الأوزون ووُجِد أنه يكون أعظمياً عند ارتفاع يساوي 23 كيلو متراً (الشكل 1.3). لكن الارتفاع الفعلي يتغير مع أوقات السنة، ومع اختلاف خطوط العرض على الأرض.

صحيحٌ أن الكيمياء المقتصرة على الأكسجين تصف شكل وارتفاع هيئة الأوزون وصفاً صحيحاً، إلا أنها تتنبأ بتركيز للأوزون أكبر من الطبيعي بنحو مرتين. وهذا يدل على أن ثمة سيرورات أخرى تُسهم في تدمير الأوزون. وقد اقتُرِح أن التفاعل 4.3 يفسِّر إزالة 20% فقط من الأكسجين الفردي من الستراتوسفير. لذا بقيت أسباب التدمير الإضافي الضروري بمقدار 80% موضع اهتمام كبير من قبل كيميائيي الجو، خاصة لأنها مرتبطة إلى حد ما بالأنشطة البشرية.

النقطة الرئيسية 2.3 الأوزون هو مغاير طبيعي للأكسجين، وتحكُم تركيبه وتفكيكه تراكيز الأكسجين وتفاعلات التحليل الضوئي. وتتصف هذه العوامل بأنها تجعل تراكيز الأوزون العظمى تحصل عند ارتفاع يساوي نحو 23 كيلو متراً فوق سطح الأرض، في طبقة تسمى بطبقة الأوزون.

3.3 سيرورات تحفيز تفكيك الأوزون

(Process for catalytic decomposition of ozone)

محفِّزات تدمير الأوزون

(Ozone destruction catalysts)

رأينا في المقطع السابق أن ثمة سيرورات "طبيعية" كيميائية وكيميائية ضوئية تعمل على التكوين والتدمير المستمرين للأوزون في الستراتوسفير. ويؤدي التوازن فيما بين تلك السيرورات إلى حالة ثابتة على شكل طبقة أوزون مستقرة معرَّفة تماماً. إلا أن الكيمياء المقتصرة على الأكسجين لا تفسر الحالة الفعلية على نحو سليم. فالأجناس الكيميائية الأخرى تؤدي أيضاً دوراً في تحديد التراكيز الفعلية، وعلى وجه الخصوص، يمكنها أن تقود إلى تحسين تدمير الأوزون. وينشأ بعض تلك الأجناس على نحو طبيعي، في حين أن أجناساً أخرى تنشأ من سيرورات صناعية وزراعية حديثة. وترتفع مقادير صغيرة من الكيمياويات الأخيرة في التروبوسفير إلى الستراتوسفير وتشارك في سيرورات تحفيزية مستهلكة للأوزون. لذا سوف ننظر في عدة مسارات تحفيزية تبيَّن أنها تساهم في إزالة الأوزون من الستراتوسفير، ويشترك كثير منها في آلية عامة وفق ما يلي:



$$X + O_3 \rightarrow XO + O_2 \qquad (6.3)$$



$$XO + O \rightarrow X + O_2 \qquad (7.3)$$



$$O + O_3 \rightarrow 2O_2 \qquad \text{تفاعل صاف} \qquad (8.3)$$

يمثل التفاعل 8.3 مجموع التفاعلين 6.3 و 7.3.

لقد وُجِد أن أكثر أجناس المحفِّزات أهمية هي الجذور الحرة، وقد صُنِّفت في ثلاث فئات:

HO_x التي تتضمن $\bullet H, \bullet OH, HOO\bullet$

NO_x التي تتضمن $\bullet NO, \bullet NO_2$

ClO_x التي تتضمن $\bullet Cl, ClO\bullet$

وتبعاً للارتفاع ونسبة المزج، يمتلك كلٌّ من هذه الأجناس مقدرة مختلفة على تدمير الأوزون. على سبيل المثال، عند ارتفاع يساوي 50 كيلو متراً عند نهاية الستراتوسفير، يمكن لجذور الـ HO_x أن تمثِّل ما يصل حتى 70% من آلية تدمير الأوزون. وعند ارتفاعات أقل في الستراتوسفير، أي عند نحو 30 كيلو متراً، تسيطر دورة التفكيك المحفَّزة بـ NO_x على آلية تدمير الأوزون. وتُعتبر دورة الـ NO_x في المنطقة التي تقع فوق التروبوسفير مباشرة مسؤولة عادة عن 70% من تدمير الأوزون، إلا أن بحثاً متأخراً يشير إلى أن هذا الرقم قد يكون عالياً[3]. وثمة أيضاً أسئلة عن المساهمة النسبية لدورات تحفيز أخرى بالقرب من المنطقة التي يساوي ارتفاعها 30 كيلو متراً، ويُعتقد عموماً بأنها مسؤولة بنفس القدر عن بقية التدمير.

التحفيز بأجناس تحتوي على الهدروجين (HO_x)

(Catalysis by hydrogen-containing (HO_x) species)

تعتمد هذه المجموعة من التفاعلات المحفَّزة على وفرة مصدر لهدروجين يتحد مع مقادير وفيرة من الأكسجين عبر الستراتوسفير. وأهم هذه المصادر هما الماء والميثان. وقد سبق أن رأينا أن محتوى التروبوسفير من الماء شديد التغيُّر، لكنه يمكن أن يكون كبيراً وبنسب مزج تصل حتى عدة أحاد من المئة. إلا أن كمية ضئيلة جداً من هذا الماء تصل إلى الستراتوسفير. وتضمن درجة الحرارة المنخفضة عند نهاية التروبوسفير، التي تساوي نحو $-50^\circ C$، أن تأخذ الرطوبة هناك شكل بلورات جليدية، لكن هذه البلورات لا تعبُر الحدود إلى الستراتوسفير بسهولة. لذا يمثِّل الستراتوسفير منطقة جافة نسبياً من الجو.

أما الميثان فهو أكثر ندرة في التروبوسفير من الماء، لكنه لا يتجمد، ولذا يرتفع بعض منه إلى الستراتوسفير. وفي الجزء العلوي من الستراتوسفير، يُستخلص الهدروجين من الميثان، بواسطة سلسلة من التفاعلات الكيميائية الضوئية التي تتضمن أجناساً من الأكسجين، وتتكوَّن في النهاية جزيئات ماء. وهذه المادة المُشتقة من الميثان هي المسؤولة عن معظم الماء الموجود في الستراتوسفير.

---

[3] P. O. Wennberg [et al.], "Removal of stratospheric O_3 by Radicals: In Situ Measurements of OH, HO_2, NO, NO_2, ClO, and BrO," *Science*, vol. 266 (October 1994), p. 398.

بعدئذ يمكن للماء أن يُشارك في إحدى السيرورتين التاليتين لتكوين أجناس جذر الهدروكسيل:



$$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2\bullet OH \qquad (9.3)$$



$$H_2O + h\nu \rightarrow \bullet H + \bullet OH \qquad (10.3)$$

بعدئذ يمكن لجذر الهدروكسيل أن يُحفِّز تفكيك الأوزون وفقاً لما ذكرناه بخصوص الدورة العامة للتفاعلات 6.3 حتى 8.3:



$$\bullet OH + O_3 \rightarrow HOO\bullet + O_2 \qquad (11.3)$$



$$HOO\bullet + O \rightarrow \bullet OH + O_2 \qquad (12.3)$$



$$O + O_3 \rightarrow 2O_2 \qquad \text{التفاعل الصافي} \qquad (13.3)$$

صحيحٌ أن إنتاج جذور الهدروكسيل ينجم عن سيرورات طبيعية إلى حد بعيد، إلا أنه يتأثَّر بوفرة الميثان من مصادر في التروبوسفير، وهذه تتأثر جزئياً بالأنشطة البشرية.

يمكن أيضاً لجذر الهدروجين (المتكوِّن وفقاً للتفاعل 10.3) المشاركة في إلغاء دورة الأوزون بتفاعله مع الأوزون لتكوين جذر هدروكسيل وأكسجين جزيئي. وتكون النتيجة النهائية حينئذ مماثلة لنتيجة التفاعل 9.3 حيث يُسهم جزيء واحد من الماء في تكوين جذرَي هدروكسيل يشتركان بعدئذ في دورة تدمير الأوزون. وعلى غرار الجذور الأخرى، يمكن لجذر الهدروجين أيضاً أن يظهر في دورة محفِّزة لتدمير الأوزون:



$$\bullet H + O_3 \rightarrow \bullet OH + O_2 \qquad (14.3)$$



$$\bullet OH + O \rightarrow \bullet H + O_2 \qquad (15.3)$$



$$O + O_3 \rightarrow 2O_2 \qquad \text{التفاعل الصافي} \qquad (16.3)$$

التحفيز بأجناس تحتوي على النتروجين (NO_x)

(Catalysis by nitrogen-containing (NO_x) species)

وفقاً لما ذكرناه في الفصل السابق، يوجد أكسيدا النتروجين NO و NO_2 (اللذان يسميان معاً NO_x) في التروبوسفير نتيجة لتكوُّنهما بسيرورات احتراق مختلفة من قبيل تلك التي تحصل في محطات التدفئة وتوليد الكهرباء والسيارات وغيرها. إلا أن عُمرَيْ هذين الجذرين قصيران جداً في الجو ويساويان نحو 4 أيام، لأنهما يتحولان إلى حمض النتروجين الذي يزول في أثناء هطول المطر (انظر الفصل الخامس). ونتيجة لذلك لا يرتفع إلى الستراتوسفير إلا جزء صغير من الـ NO_x الموجود في التروبوسفير.

وأدى اختراع الطائرة التي تطير بسرعة تفوق سرعة الصوت في الستراتوسفير على ارتفاعات بين 17 و20 كيلو متراً في ستينيات القرن العشرين إلى ظهور مخاوف من أن تُسهم مثيلات تلك الطائرة على نحو ملحوظ في تدمير الأوزون. تستهلك هذه الطائرة عادة نحو 20000 كيلوغرام من الوقود في الساعة، وتولِّد في سيرورة الاحتراق 160 كيلو غراماً من الـ NO_x . ويتولَّد في نفس الوقت 25 ألف كيلو غرام من الماء، ومن المحتمل أن يُسهم هذا الماء في تكوين جذور الهدروكسيل (التفاعلان 9.3 و10.3) الذي يُعزِّز تفكيك الأوزون. ومثَّلت ظاهرة الحقن المباشر لهذه الأجناس في الستراتوسفير المستقر مصدراً مهماً للقلق. لكن الاستعمال التجاري لهذه الطائرات مُنِع، مع أنه يُعتقد حالياً أن إسهامها في تعزيز تدمير الأوزون ضئيل جداً.

أكسيد النتروز (أكسيد النتروجين الثنائي) (Nitrous oxide)

من المعروف حالياً أن ثمة مصادر للـ NO_x الموجود في الستراتوسفير غير المقدار الضئيل الذي يتكوَّن في التروبوسفير أو يتولَّد مباشرة في الستراتوسفير. وأهم تلك المصادر هو مركَّب نتروجيني آخر هو أكسيد النتروز N_2O . عند ارتفاعات تقل عن 30 كيلو متراً، يمكن لأكسيد النتروز أن يتفاعل مع الأكسجين الذري المتهيِّج لتكوين أكسيد النتروجين وفقاً للتفاعل 17.3:



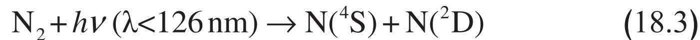
$$N_2O + O(^1D) \rightarrow 2NO \qquad (17.3)$$

وخلافاً للـــ NO_x ، ليس أكسيد النتروز جذراً، ولا يمتص الضوء المرئي ويتفكك ضوئياً، ولا ينحل كثيراً في الماء. لذ يُعتبر جنساً مستقراً في التروبوسفير وتُقدَّر مدة مكوثه فيه بـــ 120 سنة. ويهاجر الكثير منه إلى الستراتوسفير حيث يحصل التفاعل مع ذرات الأكسجين المتهيِّجة.

يتولَّد أكسيد النتروز في بيئات التربة والماء، وسوف نرى ذلك لاحقاً في الفصل الخامس عشر عندما ننظر في دورة النتروجين التي تُعتبر واحدة من أهم الدورات الطبيعية من ناحية نمو النباتات والمتعضيات الأخرى. ويتكوَّن بواسطة سيرورة طبيعية تسمى إزالة النترتة (denitrification)، وهي سيرورة تحتاج إلى ظروف إرجاع وشوارد النترات بوصفها إحدى المتفاعلات. صحيحٌ أن إزالة النترتة تحصل طبيعياً، إلا أن مقدار التفاعل يعتمد على توفر النترات، ولذا يتعزَّز في التربة التي تُزوَّد بكميات كبيرة من الأسمدة النتروجينية (الآزوتية).

ويُعتقد أن المصادر الزراعية هي أهم أسباب الزيادة البطيئة، لكنْ الثابتة، في نسب مزج أكسيد النتروز في التروبوسفير. لقد كان مستوى أكسيد النتروز في حقبة ما قبل الثورة الصناعية يساوي نحو 275 ppbv، أما نسبة المزج الحالية التي تساوي نحو 310 ppbv فهي تتزايد بمعدل يساوي 0.6 ppbv في السنة.

وثمة طريقة أخرى يتكوَّن بها أكسيد النتروجين في الستراتوسفير، وتكتسب أهمية عند ارتفاعات تزيد على 30 كيلو متراً. عند تلك الارتفاعات، يُصبح التفكيك الكيميائي الضوئي للنتروجين الثنائي ممكناً، حيث تنتُج ذرات نتروجين متهيجة إلكترونيا $N(^2D)$ وأخرى في مستوى الطاقة الدنيا (لكن بطاقة حركية عالية) $N(^4S)$. ويتفاعل بعدئذ نتروجين الطاقة الدنيا مع الأكسجين الثنائي، فينتُج مصدر طبيعي آخر لأكسيد النتروجين:



$$N_2 + h\nu\,(\lambda < 126\,\text{nm}) \rightarrow N(^4S) + N(^2D) \qquad (18.3)$$



$$N(^4S) + O_2 \rightarrow NO + O \qquad (19.3)$$

وعندما يتكوَّن أكسيد النتروجين، يمكن أن يُشارك في سيرورات التحفيز وفقاً للمعتاد:



$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad (20.3)$$



$$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2 \qquad (21.3)$$



$$O + O_3 \rightarrow 2O_2 \qquad \text{التفاعل الصافي} \qquad (22.3)$$

ويمضي انغماس أكاسيد النتروجين في كيمياء الأوزون إلى أبعد مما جرى وصفه بواسطة دورة التحفيز. يتفاعل أكسيد النتروجين أيضاً مع جذور الهدروكسيل لتكوين حمض نتروجيني:



$$\bullet NO + \bullet OH + M \rightarrow HNO_2 + M \qquad (23.3)$$

صحيحٌ أن كلا المتفاعلين (لا الناتج) هما محفِّزان ممكنان لتدمير الأوزون، إلا أن تفاعلهما معاً يؤدي إلى تقليل تدمير الأوزون. وهذا مثال على أن مفاعيل التحفيز التي تتصف بها الأجناس إفرادياً ليست تضافرية دائماً.

التحفيز بواسطة الأجناس التي تحتوي على الكلور ($C\ell O_x$)

(Catalysis by chlorine-containg ($C\ell O_x$) species)

يُعتبر جذر الكلور والجذر الذي يحتوي على الكلور ($\bullet Cl$ و $ClO\bullet$ ورديفهما البروم) أكثر الأجناس قابلية للتفاعل في الستراتوسفير التي تحفِّز تدمير الأوزون. ويُشتق الجذران من كل من المركَّبات الطبيعية والمركَّبات التي يُنتجها البشر. وأهم المواد الأولية الطبيعية التي تعطي الكلور الذري هو كلور الميثيل CH_3Cl الذي يتكوَّن وينطلق في الجو بواسطة تفاعلات حيوية في المحيطات، وبكميات صغيرة من حرق النباتات ومن الانبعاثات البركانية. وعندما يصل هذا المركَّب إلى الستراتوسفير يتفكك ضوئياً ويُعطي جذر الكلور الذري التفاعلي:



$$CH_3Cl + h\nu \rightarrow \bullet CH_3 + \bullet Cl \qquad (24.3)$$

لا يصل كل كلور الميثيل المتولِّد في المحيطات إلى الستراتوسفير. فهو يزول عند ارتفاعات أقل بتفاعله مع الهدروكسيل الذي تتمثل خطوته الأولى بالتفاعل 25.3. أما عمره في التروبوسفير فيساوي 1.5 سنة.



$$CH_3Cl + {\bullet}OH \rightarrow {\bullet}CH_2Cl + H_2O \qquad (25.3)$$

وتتصف مصادر طبيعية أخرى للكلور، منها حمض كلور الماء الذي ينطلق من البراكين وأيونات الكلور التي تتولَّد من رذاذ الملح البحري (المُستعمل في تزيين الشعر)، بعمر قصير في التروبوسفير. يأخذ العنصر في هذه المصادر صيغة الكلور، ويغسل المطر معظمه قبل وصوله إلى الستراتوسفير.

وعلى غرار ما سبق، يمكن وصف آلية تدمير الأوزون بواسطة الكلور الذري بالسلسلة التالية:



$${\bullet}Cl + O_3 \rightarrow ClO{\bullet} + O_2 \qquad (26.3)$$



$$ClO{\bullet} + O \rightarrow {\bullet}Cl + O_2 \qquad (27.3)$$



$$O + O_3 \rightarrow 2O_2 \qquad \text{التفاعل الصافي} \qquad (28.3)$$

وثمة دورات تحفيز أخرى تتضمن الكلور مع أجناس أخرى من الجذور الهالوجينية:



$$HOO{\bullet} + ClO{\bullet} \rightarrow HOCl + O_2 \qquad (29.3)$$



$$HOCl + h\nu \rightarrow {\bullet}OH + {\bullet}Cl \qquad (30.3)$$



$${\bullet}Cl + O_3 \rightarrow ClO{\bullet} + O_2 \qquad (31.3)$$



$${\bullet}OH + O_3 \rightarrow HOO{\bullet} + O_2 \qquad (32.3)$$



$$2O_3 \rightarrow 3O_2 \qquad \text{التفاعل الصافي} \qquad (33.3)$$

و:



$$BrO{\bullet} + ClO{\bullet} \rightarrow {\bullet}Br + {\bullet}Cl + O_2 \qquad (34.3)$$



$${\bullet}Br + O_3 \rightarrow BrO{\bullet} + O_2 \qquad (35.3)$$



$${\bullet}Cl + O_3 \rightarrow ClO{\bullet} + O_2 \qquad (36.3)$$



$$2O_3 \rightarrow 3O_2 \qquad \text{التفاعل الصافي} \qquad (37.3)$$

في التفاعلات 29.3–31.3 يمكن للبروم أن يحل محل الكلور في الدورة، وتُعتبر هذه التفاعلات مجتمعة مسؤولة عن 60% من طرائق تدمير الأوزون بالهالوجينات.

صحيحٌ أن المصادر الطبيعية تعطي مقادير صغيرة من الكلور الذري في الستراتوسفير، إلا أن ما هو أهم لتدمير الأوزون هو الكلور المشتق من مواد فلورات الكربون الكلورية chlorofluorocarbon (CFCs) التي يصنعها البشر.

النقطة الرئيسية 3.3 إضافة إلى كيمياء تشابمان المقتصرة على الأكسجين فقط، تُشارك أجناس جذرية أخرى في تدمير الأوزون. وقد أدت أنشطة بشرية، في المقام الأول، إلى وجود جنسين منها في الغلاف الجوي، هما جذر الكلور وأكسيد النتروجين. وأدت مستوياتها العالية في الستراتوسفير إلى انخفاض شامل في تراكيز الأوزون يُقدَّر بـــ 5-7%. حتى إن انخفاضات أشد قد رُصِدت عند خطوط العرض الشمالية الوسطى فوق مناطق شديدة التلوث في آسيا وأوروبا وشمال أمريكا.

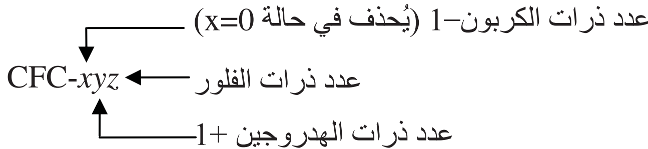
4.3 مواد فلورات الكربون الكلورية (Chlorofluorocarbon) (CFCs)

خواصها (Properties)

مواد فلورات الكربون الكلورية chlorofluorocarbons (CFCs) هي فئة من المركَّبات التي جرى تطويرها أول مرة في ثلاثينيات القرن العشرين، وهي تتصف بخواص تجعلها مفيدة جداً في عدد من التطبيقات. فمن خواصها المرغوب فيها اللزوجة القليلة والتوتر السطحي المنخفض ودرجة حرارة الغليان المنخفضة والخمول الحيوي والكيميائي الذي جعلها غير سامة وغير قابلة للاحتراق. وحين ضغط هذه الغازات عند درجة حرارة الغرفة تصبح سائلة، وحين رفع الضغط عنها تعود إلى شكلها الغازي مستهلكة مقداراً كبيراً من الحرارة. لذا يُستفاد من هذه الخواص في التبريد ووسائل نفخ

الرغوة البوليمرية والمذيبات المستعملة في تنظيف الإلكترونيات والتجهيزات الأخرى.

لكي نفهم الأهمية البيئية لمواد فلورات الكربون الكلورية CFCs، نبدأ بالنظر إلى طريقة تسميتها. توضع مصطلحات هذه المواد تبعاً لما يلي:



ويتحقق توازن الذرات اللازم للكربون المشبع بعدئذ بواسطة الكلور.

ثمة طريقة سهلة لتحديد الصيغة الكيميائية من الرمز العددي لمركَّب CFC معيّن تتمثل بإضافة 90 إلى ذلك العدد. يعطي عندئذ العدد المعدل الثلاثي المنازل عدد ذرات الكربون والهدروجين والفلور على التتالي.

المثال 5.3 **الربط بين الاسم المشترك CFC وصيغته الكيميائية**

يمكن تحديد الصيغة الكيميائية للمركَّب CFC-115 بقاعدة الـــ 90 على النحو التالي:

$$115 + 90 = 205$$

باتباع الطريقة المذكورة آنفاً، يشير العدد 205 إلى أن ثمة 2 ذرة كربون، و 0 ذرة هدروجين، و 5 ذرات فلور. ونظراً إلى أن ثمة حاجة إلى ست ذرات لتحقيق الإشباع، وإلى وجود سلسلة من ذرتي كربون، تكون الذرة المتبقية التي لم تُحتسب هي ذرة الكلور.

بذلك تكون الصيغة الكيميائية للمركَّب CFC-115 هي CF_3CF_2Cl.

وتُستعمل أحرف لاحقة للإشارة إلى الإيزومرات (isomer). فالحرف اللاحق a في CFC-114a يميز المركَّب $CFCl_2CF_3$ من المركَّب CF_2ClCF_2Cl الذي يسمى بـــ CFC-114b.

وبرغم أن جزيئات الـــ CFC أثقل كثيراً من الجزيئات الأخرى الموجودة في الهواء، فإنها تنزع نحو الامتزاج الجيد والتوزُّع المتجانس في التروبوسفير بسبب المزج الشديد الذي يحصل بالحمل الحراري. ووفقاً لما ذُكر آنفاً، إحدى الصفات الهامة لمركَّبات الـــ CFCs هي أنها خاملة تماماً حيوياً وكيميائياً في بيئة الأرض والتروبوسفير. ونظراً إلى أنها لا تتفاعل، فإنها تدور في التروبوسفير إلى أن تخرج إلى الستراتوسفير. وفي حين أنها لا تتفاعل في التروبوسفير، تخضع عند الارتفاعات العالية إلى التفكيك الضوئي بسبب تعرُّضها إلى سيالة قوية من الأشعة فوق البنفسجية العالية الطاقة. وفي حالة المركَّب CFC-11 الذي يحتوي على ثلاث ذرات كلور، تكون خطوة التفكيك الضوئي الأولى هي التالية:



$$CFCl_3 + h\nu\,(\lambda < 290\,\text{nm}) \rightarrow \bullet CFCl_2 + \bullet Cl \qquad (38.3)$$

ويستطيع جذر الكلور النقال الآن المشاركة في دورات التحفيز الموصوفة بالتفاعلات 26.3–28.3. ويمكن أيضاً تحرير جذر كلور ثان أو حتى ثالث بمزيد من التفكُّك الذي يحصل للمتبقي.

يبيِّن الجدول 1.3 بعض الخواص والمميزات البيئية لمركَّبات فلورات الكربون الكلورية التي استُعملت على نطاق واسع حتى تسعينيات القرن العشرين. وفيما يخص أغراض هذا الكتاب، إحدى أهم تلك الخواص هي قرينة استنزاف الأوزون ozone depletion potential ODP التي تُعرَّف بأنها نسبة المفعول الطويل الأمد لمادة كيميائية معيّنة في الأوزون إلى مفعول كتلة مكافئة من CFC-11، وهو المِقيَس الذي تقاس عليه الكيماويات الأخرى. يُستفاد من قيم قرينة استنزاف الأوزون بوصفها دليلاً للتنبؤ بالمفعول الكلي لجنس كيميائي معيّن في طبقة الأوزون. تأخذ قرينة استنزاف الأوزون في الحسبان قابلية الجنس للتفاعل، وعمره في التروبوسفير، وكتلته المولية. وتُعتبر كمية الكلور في الجنس الكيميائي على درجة من الأهمية أيضاً. فالمركَّب CFC-114 (CF_2ClCF_2Cl) يحتوي على ذرتي كلور وتساوي قرينة استنزافه للأوزون

1.0، في حين أن CFC-115 (CF_2ClCF_3) الذي يحتوي على ذرة كلور واحدة يتصف بقرينة أقل كثيراً وتساوي 0.6. وعلى نحو مشابه، يتصف رباعي كلور الكربون CCl_4، الذي يحتوي على أربع ذرات كلور في جزيئه، بقرينة استنزاف عالية (1.1–1.2). يقترن معظم مركَّبات فلورات الكربون الكلورية بقيم لقرينة استنزاف الأوزون تقع بين 0.1 و 1.0، في حين أن بعض مركَّبات فلورات كربون كلور الهدروجين (HCFCs، انظر ما يرد لاحقاً) تقترن بقيم قرينة استنزاف للأوزون تقل بعشر مرات (0.01–0.1). أما فلورات كربون كلور الهدروجين التي لا تحتوي على الكلور، فقرينة استنزافها للأوزون تساوي الصفر.

الجدول 1.3 خواص مركبات فلورات الكربون الكلورية CFCs الشائعة(*). نسب المزج معطاة بالجزء الحجمي من التريليون pptv

المركَّب CFC	الصيغة	م1	م2	م3	م4				م5(**)
					1977	1993	1998	2004	
CFC-11	$CFCl_3$	60	1.0	281	140	272	260	250	31
CFC-12	CF_2Cl_2	195	1.0	370	255	519	540	530	36
CFC-113	$CF_2ClCFCl_2$	101	0.8	138	–	82	78	75	14
CFC-114	CF_2ClCF_2Cl	236	1.0	–	–	20	–	–	–
CFC-115	CF_2ClCF_3	522	0.6	–	–	–	–	–	–

(*) قيم قرينة استنزاف الأوزون مأخوذة من:

US Environmental Protection Agency (EPA)'s Stratospheric Protection Division.

وتراكيز الـــ CFC مأخوذة من:

Stratospheric Ozone Depletion: Fall 1994 update, Environmental Indicator Bulletin, SOE Bulletin no.94-6, State of the Environment Directorate, Environment Canada, Fall 1994

وبقية القيم مأخوذة من:

R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres* (Oxford: Clarendon Press, 1991).

(**) النسبة المئوية للإسهام في استنزاف الأوزون مبنية على الأجناس الرئيسية التي تحتوي على الهالوجين.

م1: العمر في التروبوسفير بالسنة، م2: قرينة استنزاف الأوزون، م3: معدل الانبعاث 10^6 kg y^{-1}، م4: نسب المزج في التروبوسفير (pptv)، م5: الإسهام في تدمير الأوزون (%).

لقد انتقل قسم كبير من مركَّبات فلورات الكربون الكلورية (CFCs) التي أُنتِجت خلال السبعين سنة الماضية إلى الستراتوسفير، حيث تمثِّل مصدراً رئيسياً لتزايد تراكيز الكلور فيه. ويُعتقد الآن أن التناقص المرصود في تركيز أوزون الستراتوسفير يعود بمعظمه إلى التدمير المحفَّز بدورة الكلور. وهذا هو سبب توجيه المساعي الدولية الكبيرة نحو تقييد استعمال تلك المركَّبات. وقد أدت تلك المساعي إلى عدد من الاتفاقيات التي يمثِّل بروتوكول مونتريال لعام 1987 عنصراً مركزياً فيها.

بروتوكول مونتريال: قصة نجاح جزئي في المفاوضات الدولية

(The Montreal protocol- a partial success story in international negotiations)

يُعتبر بروتوكول مونتريال الخاص بالمواد التي تؤدي إلى استنزاف طبقة الأوزون، والذي يأخذ في الحسبان جميع القضايا البيئية، اتفاقية دولية مميَّزة. وتُعدُّ هذه الاتفاقية عنصراً أساسياً في الدراسات والنقاشات الجارية في المجتمعات العلمية والسياسية، وهي أنشطة بدأت قبل توقيع الاتفاقية في عام 1987 بسنوات كثيرة، ومازالت مستمرة حتى الآن.

رأى عدد صغير من العلماء في وقت مبكر يعود إلى ستينيات القرن العشرين أن الأنشطة البشرية تؤذي طبقة الأوزون، لكن عام 1974 كان سنة أول فرضية كبرى تقول أن مركَّبات فلورات الكربون الكلورية CFCs والمركَّبات ذات الصلة بها يمكن أن تدمِّر مقدار هائلا من أوزون الستراتوسفير. وأطلقت هذه الفرضية نقاشات عالمية أدت إلى عقد مؤتمر ڤينا الخاص بحماية طبقة الأوزون في عام 1985 والذي حدَّد مسؤوليات الدول عن حماية صحة الناس والبيئة من المفاعيل المؤدية إلى استنزاف الأوزون. وأصبحت نتائج المؤتمر إطار العمل الذي نوقش بموجبه بروتوكول مونتريال. ووقَّعت 27 دولة على البروتوكول في مونتريال في سبتمبر (أيلول) عام 1987. وألزم البروتوكول في نسخته الأصلي كل دولة موقِّعة عليه تخفيض استعمالها لمركَّبات CFCs معينة بحلول عام 1999 إلى 50% من مستوى استعمالها في عام 1986. وأُجريت التخفيضات بالقياس على CFC-11 الذي يقترن بقيمة قياسية لقرينة استنزاف الأوزون تساوي 1.0، واستنظام مقادير المركَّبات الأخرى بضرب المقدار الكلي لكل منها بقيمة قرينتها لاستنزاف الأوزون. وقد استعملنا طريقة التقدير هذه في المسألة 14.

وفي اجتماع في لندن في عام 1990، جرى تعزيز بروتوكول مونتريال وتوسيعه باستحواذه على دعم 80 دولة. وتقرَّر إلغاء استعمال كثير من مواد الـــ CFCs ورباعي كلور الكربون والهالونات في بداية القرن الحادي والعشرين (وكلوروفورم الميثيل بحلول عام 2005)، وفرض قيود جديدة على استعمال مواد متنوعة أخرى تسبب استنزاف الأوزون. وبحلول عام 1992، تبيَّن لمنظمة الأرصاد الجوية العالمية (World Meteorological Organization (WMO)) أن طبقة الأوزون "تترقَّق" بمعدل سريع غير متوقَّع. وأدت تصريحات المنظمة الشديدة اللهجة إلى عدة جولات من المفاوضات المكثفة، وفي النهاية إلى اتفاقية جديدة في عام 1996 تنص على تخفيض لمكافئات الـــ CFC يساوي 75%. ووفقاً لما هو مبيَّن في الجدول 1.3، يبدو أن ثمة ميلاً نحو انخفاض في التراكيز الجوية لثلاثة مركَّبات CFC شائعة، على المدى القصير على الأقل.

وفيما بعد، كانت مركَّبات فلورات كربون كلورية الهدروجين HCFCs (انظر ما يلي لاحقاً) هي هدف المفاوضات. وحُدِّدت أهداف في عام 1996 لتخفيض استعمال الـــ HCFCs بـــ 35% (من قيم عام 1986) بحلول عام 2004، وبـــ 65% بحلول عام 2010، وبـــ 90% بحلول عام 2015، وبـــ 99.5% بحلول عام 2020، وإلغائه كلياً بحلول عام 2030. إلا أن نسب مزج المركَّبات البديلة تلك استمرت بالتزايد حتى عام 2004. ففي عامي 1995 و 2004، كانت قيمتا تركيز HCFC-141b تساويان 4 pptv و19 pptv، وقيمتا تركيز HCFC-142b تساويان 8 pptv و16 pptv، وقيمتا تركيز HCFC-134a تساويان 2 pptv و27 pptv، وقيمتا تركيز HCFC-22 تساويان 130 pptv و172 pptv. لاحظ أن معظم هذه التراكيز ما زال أصغر بمرتبة كِبَر واحدة أو اثنتين من القيم الخاصة بالـــ CFCs الشائعة.

كان تطبيق بروتوكول مونتريال ناجحاً عموماً. لقد تزايدت تراكيز الكلور (التي تمثِّل مجموع إسهامات الـــ CFCs والـــ HCFCs وبروميد الميثيل) في الستراتوسفير باستمرار عبر السنين من قيمة معتادة تساوي 2 ppbv إلى ما يقل عن 4 ppbv في عام 1998. ومنذئذ، وبالتوافق مع التنبؤات، كان ثمة انخفاض قليل، ومن المتوقع استمرار ذلك الانخفاض حتى عام 2050 تقريباً ليستقر بالقرب من القيمة الأصلية.

بدائل مركَّبات فلورات الكربون الكلورية CFCs (Replacement for CFCs)

لقد حقَّق بروتوكول مونتريال قدراً كبيراً من النجاح، إلا أنه لم يكن ثمة إجماع على جميع بنوده. تُعتبر مركَّبات فلورات الكربون المكلورة مواد عظيمة الفائدة، علاوة على كونها أرخص من البدائل التي جرى تطويرها. واحتجت الدول الفقيرة، على وجه الخصوص، بأنها تريد الاستفادة من هذه التقانة الراسخة المنخفضة التكلفة. لذا يهدف البحث الحالي إلى تطوير مركَّبات بديلة تتصف بالخواص المرغوب فيها المتوفرة في مركَّبات الـــ CFCs الأصلية، لكنها لا تُساهم في تدمير أوزون الستراتوسفير. ويبدو أن ثمة تناقضاً هنا، فالخاصية الجوهرية المتجلية بالخمول الكيميائي هي أيضا الخاصية التي تؤدي إلى استقرارها في التروبوسفير وتسربها ببطء إلى الستراتوسفير. يُضاف إلى ذلك أنه يجب الأخذ في الحسبان لحقيقة أن كلاً من المركَّبات القديمة والجديدة هي غازات تؤدي إلى الاحتباس الحراري.

يتركَّز كثير من البحث في تعديل المقادير النسبية للفلور والكلور والهدروجين في مركَّبات جديدة. والنهج المتبع إلى ذلك هو تضمين الهدروجين في بنية الـــ CFCs، فتنتُــج ما تسمى مركَّبــات فلــورات الكربــون المكلــورة الهدروجينيــة hydrochlorofluorocarbons HFCFs، أو الاستغناء عن الكلور كلياً لتكوين ما يُعرف بفلورات كربون الهدروجين hydrofluorocarbons HFCs. تؤدي زيادة مقدار الهدروجين إلى تقليل الخمول، وهذا ما يجعل عمر المركَّب في التروبوسفير أقصر. تذكَّر أن الجذر •OH يستطيع انتزاع ذرات هدروجين من المركَّبات الغازية العضوية، مخلِّفاً جزءاً جذرياً تفاعلياً يمكن أن يدخل في مزيد من التفاعلات. لم يكن هذا النوع من التفاعلات ممكناً مع الـــ CFCs الأصلية. لكن قابلية التفاعل العالية تعني أيضاً أن الـــ HCFCs أقل استقراراً وأكثر قابليةً للاشتعال، ولا يمكن استعمالها في بعض التطبيقات. مع ذلك، يُسهم كل من العمر القصير للـــ HCFCs في التروبوسفير، والعدد الصغير من ذرات الكلور فيها، في جعل قيم قرينة استنزافها للأوزون أصغر كثيراً. والطريقة الأخرى هي زيادة نسبة الفلور على حساب الكلور بغية تكوين مركَّب عالي الاستقرار. يمتلك الرابط C-F محتوى حرارياً كبيراً ($484\,kJ\,mol^{-1}$ مقارنة بـــ $338\,kJ\,mol^{-1}$ للرابط C-Cl)، ولذا لا يحصل التفكيك الضوئي في الستراتوسفير بأي مقدار ملحوظ. وحين

الاستعاضة عن كل الكلور بالفلور، تتكوَّن مركَّبات فلورات كربون الهدروجين العالية الاستقرار. ونظراً إلى خلو هذه المركَّبات من الكلور، تأخذ قرينة استنزافها للأوزون قيمة الصفر. لكنْ مرة أخرى، ثمة عيب في هذا الاستقرار الممتاز. فمركَّبات الـ HCFs تتصف غالباً بعمر طويل وتتراكم في التروبوسفير. ومع أنها لا ترسِل الكلور إلى الستراتوسفير، فإنها تتصف بالامتصاص الممتاز للأشعة تحت الحمراء، وهذا ما يجعلها تسهم في الاحتباس الحراري (على غرار الـ CFCs والـ HCFCs).

يتضمن الجدول 2.3 بعض بدائل الـ CFC ويشير إلى وضعها القانوني في الولايات المتحدة. وعلى وجه الخصوص، يتضمن الجدول قرينة الاحتباس الحراري (Global Warming Potential (GWP))، وهو مصطلح سوف يُعرَّف في الفصل الثامن.

الجدول 2.3 بدائل الـ CFCs وتطبيقاتها والتشريعات الخاصة بها[*]

المادة	الصيغة	ع1	ع2	ع3	الاستعمالات الرئيسية	الوضع القانوني
HCFC-22	$CHClF_2$	13	0.055	1900	تكييف هواء، تبريد، رغوة، رذاذ بخ	يمنع قانون الهواء النظيف الأمريكي استعمال الرذاذ في الأجهزة الجديدة بعد عام 2005
HCFC-142b	CH_3CClF_2	20	0.065		رغوة، تبريد	من المحتمل أن تمنع وكالة حماية البيئة استعماله في الأجهزة الجديدة بعد عام 2005
HCFC-141b	CH_3CCl_2F	9.2	0.11	700	رغوة، مذيب	من المحتمل أن تقر وكالة حماية البيئة استعماله للرغوة فقط وتمنع استعماله في الأجهزة الجديدة بعد عام 2005

HCFC-123	$CHCl_2CF_3$	1.4	0.02	120	تكييف هواء، رغوة، إطفاء الحريق	من المحتمل أن تقر وكالة حماية البيئة استعماله لتكييف الهواء فقط، ويمنع قانون الهواء النظيف استعماله في الأجهزة الجديدة بعد عام 2005
HCF-134a	CH_2FCF_3	14	0.0	1300	تبريد، تكييف هواء	لا قيود متوقعة
HCFC-124	$CHClFCF_3$	6	0.022		تبريد، تعقيم	يمنع قانون الهواء النظيف استعماله في الأجهزة الجديدة بعد عام 2005
HCF-125	CHF_2CF_3	29	0.0		تبريد	لا قيود متوقعة
HCF-32	CH_2F_2	5	0.0		تبريد، تكييف هواء	لا قيود متوقعة

(*) المعلومات التي لم يُذكر مرجعها مقتبسة بعد الموافقة من:

P. S. Zurer, "Industry Consumers Prepare for Compliance with Pending CRC Ban," *Chemical and Engineering News*, vol. 70 (1992), pp. 7-13.

ع1: العمر في الجو مقدراً بالسنة.

ع2: قرينة استنزاف الأوزون. التقديرات مأخوذة من:

World Meteorological Organization (WMO), *Scientific Assessment of Ozone Depletion:* 1991, WMO Global Ozone Research and Monitoring Project, Report no. 25, Geneva 1991.

تعتمد التقديرات على المحتوى من الكلور وعلى العمر في الجو. وقد نُسبت قيم القرينة إلى قرينة الـ CFC-11 الذي أُعطي القيمة 1.0.

ع3: قرينة الاحتباس الحراري، وقد أُخذت التقديرات، من:

World Meteorological Organization (WMO), *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998*, WMO Global Ozone Research and Monitoring Project, Report no. 44, Geneva, 1998.

المركَّبات المحتوية على البروم (Bromine-containing compounds)

تتصف الكيماويات التي تحتوي على البروم بأنها أشد تفاعلاً من نظيراتها الكلورية من حيث تدميرها للأوزون. ونتيجة لذلك فإن بعض قيم قرينة استنزاف الأوزون الخاصة بمركَّبات البروم تأخذ قيماً عالية جداً.

تُستعمل الهالونات (halons)، وهي النظيرات البرومية للـــ CFCs، على نطاق واسع في إطفاء الحريق بسبب كثافتها العالية (تستقر وتخنق النار عند مستوى الأرض) ولأن ذرة البروم تُنهي التفاعلات الجذرية المتسلسلة التي توسِّع سيرورة الاحتراق. وتُستعمل مركَّبات أخرى تحتوي على البروم مثبطات حريق ناعمة في نسيج الملابس والأقمشة الأخرى (انظر المقطع 4.7، الفقرة **مشكلة جديدة للهواء الداخلي والخارجي**). تعمل مثبطات الحريق بقطعها للتفاعلات المتسلسلة القائمة على الجذور التي تمثِّل سيرورة الاحتراق. والعناصر الهالوجينية ذات كفاءة مميزة في ذلك، وتتزايد كفاءتها وفقا للترتيب:



$$I > Br > Cl > F$$

وتطلق الهاليدات العضوية (organic halides) الهالوجين بالصيغة HX، وهو جنس يمكن بعدئذ أن يُبرِّد اللهب بتفاعله مع الجذرين H• و OH• العاليَي الطاقة لتكوين نواتج ذات طاقة منخفضة:



$$HX + \bullet H \rightarrow H_2 + \bullet X \qquad (39.3)$$



$$HX + \bullet OH \rightarrow H_2O + \bullet X \qquad (40.3)$$

ومن بين الهالوجينات العضوية المختلفة، يتصف الرابط كربون– فلور بأنه قوي إلى درجة أن الفلور لا يتحرر بسهولة في أثناء الاحتراق، في حين أن الرابط كربون– يود ضعيف إلى درجة أن اليود يتحرر قبل الوصول إلى درجات الحرارة العالية وحالة اللهب. وتُطلِق مركَّبات البروم العضوية البروم ضمن مجال ملائم من درجات الحرارة، ويتصف جزيء الـــ HBr بالكفاءة العالية في التقاطه للجذور الداعمة للاحتراق.

وتمتلك الهالونات: ثنائي فلورات الميثان الكلورية البرومية bromochlorodifluoromethane CF_2ClBr (1211)، وثلاثي فلورات الميثان البرومية bromotrifluoromethane CF_3Br (1301) ورباعي فلورات الميثان ثنائية البروم dibromotetrafluoromethane $CBrF_2CBrF_2$ (2402) قيماً لقرينة استنزاف الأوزون تساوي 3.0، و 10.0 و 6.0. أما رموز الهالونات فهي بسيطة: يدل الرقم الأول على عدد ذرات الكربون، والثاني على عدد ذرات الفلور، والثالث على عدد ذرات الكلور، والرابع على عدد ذرات البروم. أما الذرات الإضافية اللازمة للكربون المشبع فتخصص للهدروجين. وبغية استعمال الهالونات في إطفاء الحريق، يجب طبعاً إطلاقها مباشرة في البيئة. وهذا، إلى جانب قيم قرينة استنزافها للأوزون الكبيرة، يعني أنها ضارة جداً من حيث قابليتها لتعزيز تدمير الأوزون في الستراتوسفير.

وعلى غرار كلوريد الميثيل، تنبعث مقادير صغيرة أيضاً من بروميد الميثيل methyle bromide CH_3Br من المحيطات بواسطة سيرورة طبيعية. وأهم من ذلك هو بروميد الميثيل التركيبي الذي يُصنع لاستعماله مطهراً غازياً للمحاصيل الزراعية. إن أكثر تطبيقات هذا المركَّب شيوعاً في مجال المنتجات الزراعية هو تطهير فاكهة الفريز strawberries التي تنمو بالقرب من التربة حيث تتعرَّض إلى عدد من الحشرات. حين استعمال هذا المطهِّر، يُغطى الحقل بصفيحة بلاستيك كبيرة ويُحقن بروميد الميثيل تحته، فيقضي ذلك على جميع الحشرات والجراثيم والأعشاب الطفيلية. وبعدئذ يُزرع النبات. ومن الواضح أن بعض بروميد الميثيل يتسرب إلى الجو المحيط. لقد تضمن بروتوكول مونتريال بنوداً لإخراج بروميد الميثيل من الاستعمال بحلول عام 2005. لكن هذا البند من البروتوكول لاقى معارضة قوية لأن المصنِّعين لم يقبلوا تكبد نفقات والقيام بمجازفات تسجيل منتجات بديلة جديدة، ولأن المزارعين لم يكونوا إلّا راغبين في اعتماد نهج متكامل لمكافحة الحشرات أكثر تعقيداً.

النقطة الرئيسية 4.3 تتصف مركَّبات فلورات الكربون المكلورة بالاستقرار الكبير في التروبوسفير، أما في الستراتوسفير فهي تتفكك لتكوِّن أجناس جذور الكلور المدمرة للأوزون.

حسابات المعدَّلات الحركية (Kinetic calculations)

قدَّمنا الدورات الرئيسية لتفكيك أوزون الستراتوسفير، ووضعنا ملاحظات عامة عن أهميتها النسبية. أما النسب المئوية لإسهامات المحفِّزات المختلفة التي أُعطيت في السياق فتقوم على تقديرات من بيانات التغيُّرات.

على سبيل المثال، سوف نحسب المعدل الكلي لتدمير الأوزون بدورة الــ NO_x (التفاعلات 20.3–22.3) عند ارتفاع يساوي 20 كيلو متراً (حيث تساوي درجة الحرارة 220 كلفن تقريباً). يُعطى معدلا التفاعلين 20.3 و 21.3 بـــ:

$$\text{rate} = k_{20}[\text{NO}][\text{O}_3]$$

$$\text{rate} = k_{21}[\text{NO}_2][\text{O}]$$

حيث k_{20} و k_{21} يمثلان ثابتي معدل تفاعل المرتبة الثانية.

لا يتحدَّد المعدل الكلي للتفاعل بمجموع معدَّلَي التفاعل، بل بالخطوة المحدِّدة للمعدل. بغية تحديد المعدَّل المحدِّد للتفاعل من بين هذين المعدَّلَين، علينا الأخذ في الحسبان لتراكيز الأجناس المشاركة في التفاعل وحساب ثوابت المعدل ضمن الظروف السائدة في منطقة معينة من الغلاف الجوي.

يمكن حساب ثابتي المعدل باستعمال علاقة أرِّنيوس:

$$k = A\, \text{e}^{-E_a/RT}$$

ويبيِّن الجدول التالي قيم متغيرات العلاقة عند درجة الحرارة 220 كلفن.

k (cm^3 molecule^{-1} s^{-1})	A (cm^3 molecule^{-1} s^{-1})	E_a (kJ mol^{-1})	
3.5×10^{-15}	1.8×10^{-12}	11.4	التفاعل 20.3
9.3×10^{-12}	9.3×10^{-12}	0	التفاعل 21.3

عند ارتفاع 20 كيلو متراً، تساوي تراكيز أعداد جزيئات الأجناس الأربعة المشاركة في التفاعلين ما يلي[4]:

$C_{O_3} = 3.0\times10^{12}$ molecule cm^{-3} ،$C_O = 2.0\times10^{7}$ molecule cm^{-3}

$C_{NO_2} = 8.0\times10^{9}$ molecule cm^{-3} ،$C_{NO} = 2.0\times10^{9}$ molecule cm^{-3}

ويُحدَّد معدلا التفاعلين بعدئذ وفقاً للمثال 6.3.

المثال 6.3: **تحديد معدل تفاعل تدمير الأوزون**

فيما يخص التفاعل 20.3:

$$\text{rate}_{3.20} = k_{20}[\text{NO}][\text{O}_3]$$
$$= 3.5\times10^{-15}\times2.0\times10^{9}\times3.0\times10^{12}$$
$$= 2.1\times10^{7}\ \text{molecule cm}^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

وفيما يخص التفاعل 21.3:

$$\text{rate}_{3.21} = k_{21}[\text{NO}_2][\text{O}]$$
$$= 9.3\times10^{-12}\times8.0\times10^{9}\times2.0\times10^{7}$$
$$= 1.5\times10^{6}\ \text{molecule cm}^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

يُحدُّ المعدل الكلي للتفاعل في دورة الـــ NO_x بهذه القيمة الأخيرة المساوية لـــ 1.5×10^{6} molecule cm^{-3} s^{-1}. من الجدير بالاهتمام أن التفاعل 21.3 هو محدِّد التفاعل، برغم أن طاقة التفعيل فيه أقل من تلك التي في التفاعل 20.3.

بتكرار الحسابات نفسها عند ارتفاع 40 كيلو متراً (حيث تساوي درجة الحرارة 250 كلفن تقريباً) يتبين أن التفاعل 20.3 يُصبح هو التفاعل المحدِّد بمعدل يساوي 1.7×10^{6} molecule cm^{-3} s^{-1}.

يحتوي الجدول 3.3 على موسطات المعدل لدورات التحفيز الأخرى.

---

4 القيم مأخوذة من:
J. W. Chamberlain and D. M. Hunten, *Theory of Planetary Atmospheres* (London: Academic Press, Inc., 1987).

الجدول 3.3: بيانات المعدلات(*) لمختلف المتفاعلات المشاركة في تدمير الأوزون المحفَّز محسوبة عند درجة حرارة تساوي 235 كلفن

$X + O_3$

k^{235} $(cm^3\ molecule^{-1}s^{-1})$	E_a $(kJ\ mol^{-1})$	A $(cm^3\ molecule^{-1}\ s^{-1})$	C $(molecule\ cm^{-3})$	X
			1.9×10^{9}	O
1.9×10^{-11}	3.9	1.4×10^{-10}	2.0×10^{5}	H
3.0×10^{-14}	7.8	1.6×10^{-12}	1.0×10^{6}	OH
5.3×10^{-15}	11.4	1.8×10^{-12}	5.0×10^{8}	NO
9.6×10^{-12}	21	2.8×10^{-11}	صغير جداً	Cl

$XO + O$

k^{235} $(cm^3\ molecule^{-1}s^{-1})$	E_a $(kJ\ mol^{-1})$	A $(cm^3\ molecule^{-1}\ s^{-1})$	C $(molecule\ cm^{-3})$	XO
1.3×10^{-15}	17.1	8×10^{-12}	5.0×10^{16}	O_2
2.3×10^{-11}	0	2.3×10^{-11}	1.0×10^{6}	HO
2.3×10^{-11}	−0.1	2.2×10^{-11}	2.5×10^{7}	HO_2
9.3×10^{-12}	0	9.3×10^{-12}	5.0×10^{9}	NO_2
3.8×10^{-11}	0.4	4.7×10^{-11}	2.0×10^{7}	ClO

(*) تراكيز الأجناس معطاة عند ارتفاع 30 كيلو متراً فيما عدا تركيز ClO فهو عند 35 كيلو متراً. يساوي تركيز الأوزون عند ارتفاع 30 كيلو متراً $2.0\times10^{12}\ molecule\ cm^{-3}$ ، ولا توجد قيمة للكلور. وتساوي نسبة مزج المركَّبات المحتوية على الكلور في الستراتوسفير نحو 3ppbv عند كل الارتفاعات. وهذه القيمة توافق تركيزاً مقداره $5.1\times10^{13}\ molecule\ cm^{-3}$ عند 30 كيلو متراً. وجزء صغير فقط من هذا هو كلور حر.

اشتُقت التراكيز من منحنيات واردة في:

J. W. Chamberlain and D. M. Hunten, *Theory of Planetary Atmospheres* (London: Academic Press, Inc., 1987).

وأُخذت موسطات أرِّنيوس من:

R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres* (Oxford: Clarendon Press, 1991).

5.3 تفاعلات أخرى تخص أوزون الستراتوسفير
(Other reactions evolving stratospheric ozone)

الدورات الصفرية: كيمياء "لا تفعل شيئاً"
(Null-cycles – do nothing chemistry)

تُجرى حسابات معدلات التفاعلات المختلفة بسهولة، إلا أن دقتها تعتمد على جودة البيانات التحليلية وعلى ثوابت المعدل. يُضاف إلى ذلك أنه وفقاً لما هو مبيّن في التفاعل 23.3، ثمة تفاعلات أخرى تحصل في الستراتوسفير وتنافس الدورات التحفيزية. وتؤدي أهميتها النسبية إلى مزيد من التعقيد في مقدرتنا على القيام بتنبؤات عن مدى تدمير الأوزون الذي يمكن أن يحصل في الظروف المختلفة. والدورات الصفرية (null cycles) والدورات المؤخِّرة (holding cycles) هما نوعان من سلسلة التفاعل يمنعان، مؤقتاً على الأقل، الأجناس من المشاركة في سيرورات تحفيزية.

تقوم الدورات الصفرية (التي لا تُنتِج أو تدمر أي شيء) بالتحويل فيما بين الأجناس X وXO بدون أن تؤدي إلى إزالة صافية لأي أكسجين فردي. الدورة الصفرية التي تتضمن أكاسيد النتروجين هي التالية:



$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad (41.3)$$



$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O \qquad (42.3)$$



$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O \qquad \text{التفاعل الصافي} \quad (43.3)$$

يتنافس هذا التفاعل مع دورة الـ NO_x التحفيزية، وهو ضروري في أثناء النهار فقط لأنه يحتاج إلى أشعة قريبة من الأشعة فوق البنفسجية لتحقيق خطوة التحليل الضوئي. وفي حين أن مفعولها الصافي هو التفكيك الضوئي للأوزون، فإنها لا تغيِّر تراكيز أجناس الأكسجين الفردي، وتحصل إعادة تركيب سريعة للأوزون صحيحة أمثال التفاعل وفق التفاعل 2.3. لذا تسمى الدورة بالدورة الصفرية.

ثمة تفاعل آخر يتضمن الــ NO_2 يُعطي NO_3 ويُحقِّق دورة صفرية أخرى:



$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2 \qquad (44.3)$$



$$NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O \qquad (45.3)$$



$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O \quad \text{التفاعل الصافي} \qquad (46.3)$$

الدورات المؤخِّرة وتكوين أجناس خازنة

(Holding cycles and production of reservoir species)

بالإضافة إلى المشاركة في الدورة الصفرية، يتفاعل بعض الــ NO_3 في سيرورة الأجسام الثلاثة لتكوين N_2O_5 :



$$NO_3 + NO_2 + M \rightleftharpoons N_2O_5 + M \qquad (47.3)$$

أنواع التفاعلات التي تتضمن جذوراً تحصل تأثيرات متبادلة بينها وبين الأوزون في الستراتوسفير

- تفاعلات تحفيزية تعزِّز معدل تدمير الأوزون.
- دورات صفرية تقوم بالتحويل المتبادل فيما بين أجناس تفاعلية، لكنها تُحدِث تفاعلاً مع الأوزون.
- دورات مؤخِّرة تتفاعل فيها الأجناس لتكوِّن صيغة غير تفاعلية يمكن أن تنطلق فيما بعد وتساهم في تدمير الأوزون.

يُعتبر الــ N_2O_5 جنساً مستقراً نسبياً، وهو ليس بذاته محفِّزاً لتدمير الأوزون. لذا يتصرف بوصفه جنساً غير تفاعلي خازناً reservoir species للــ NO_x ، يحتوي في أي وقت على 5–10% من موازنة الــ NO_x الكلية. إلا أن تكوين الــ N_2O_5 لا ينطوي على ضياع دائم لأجناس النتروجين الفردي لأن التفاعل عكوس ويتفكك الــ N_2O_5 في النهاية ليعطي NO_2 و NO_3 . لذا يعمل التفاعل 47.3 بوصفه دورة مؤخِّرة، مؤجِّلاً مؤقتاً توفر الــ NO_x لتحفيز تفكيك الأوزون في الستراتوسفير.

ويتكوَّن مركَّبان خازنان آخران على درجة كبيرة من الأهمية في الستراتوسفير وفق ما يلي:



$$\bullet NO_2 + \bullet OH + M \rightarrow HNO_3 + M \qquad (48.3)$$



$$\bullet Cl + CH_4 \rightarrow HCl + \bullet CH_3 \qquad (49.3)$$

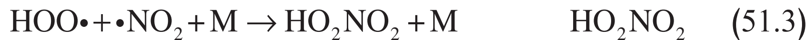
يُخزن نحو 50% من الــ NO_x في خزان حمض النتروجين، في حين أن 70% من كلور الستراتوسفير يوجد على شكل حمض كلور الماء. ويتفكَّك حمض النتروجين ضوئياً في النهار مُعطياً ثاني أكسيد النتروجين في التفاعل العكسي للتفاعل 48.3، ويُطلق حمض كلور الماء كلوراً وماء بعد التفاعل مع جذر الهدروكسيل.

يُضاف إلى ذلك أنه جرى في الآونة الأخيرة تحديد عدة أجناس أقل شهرة باعتبارها خازنات للكلور والــ NO_x في الستراتوسفير. ومن التفاعلات التي تعطي تلك الأجناس:



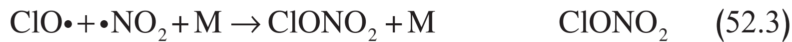
$$ClO\bullet + HOO\bullet \rightarrow HOCl + O_2 \qquad HOCl \qquad (50.3)$$

حمض الهيبوكلوروز



$$HOO\bullet + \bullet NO_2 + M \rightarrow HO_2NO_2 + M \qquad HO_2NO_2 \qquad (51.3)$$

حمض فوق النتريك



$$ClO\bullet + \bullet NO_2 + M \rightarrow ClONO_2 + M \qquad ClONO_2 \qquad (52.3)$$

نترات الكلور

تحفظ هذه المركَّبات أجناسا تحفيزية إلى أن تتسرب عائدة إلى التروبوسفير، أو تتحرر على شكل محفِّزات نشطة. ومن عواقب تحرُّرها نشوء "ثقب الأوزون" في السنوات الأخيرة في القطب الجنوبي.

النقطة الرئيسية 5.3 تستطيع أجناس جذور النتروجين والكلور القادرة على تدمير الأوزون أيضاً المشاركة في دورات أخرى لا تُسهم، مؤقتاً على الأقل، بمزيد من ضياع الأوزون.

6.3 تكوُّن «ثقب الأوزون» فوق القطبين الجنوبي والشمالي

(Antarctic and Arctic "ozone hole" formation)

نظراً إلى أنه قد تبيَّن أن الأوزون يمثل جنساً كيميائياً هاماً من حيث امتصاصه للإشعاع الضار حيوياً، فقد رُصدت تراكيزه في الستراتوسفير في شتى أنحاء العالم منذ أواسط خمسينيات القرن العشرين. يقع أحد مواقع الرصد التابع للمركز البريطاني لمسح القارة الجنوبية (British Antarctic Survey) في محطة خليج هالِّي (Halley Bay Station) في القارة المتجمدة الجنوبية، وقد رصد في أوائل ثمانينيات القرن العشرين انخفاضاً ملحوظاً في مستويات الأوزون في بداية الربيع في ذلك الموقع. وبحلول عام 1984، أصبح من الواضح أن نقصان الأوزون غدا حدثاً سنوياً يتكرر كل سنة في بداية الربيع، ويصل ضياعه الأعظمي في سبتمبر (أيلول) وأكتوبر (تشرين الأول). في أثناء هذه الأشهر، كانت سماكة عمود الأوزون الوسطى في الأعوام من 1956 حتى 1966 تساوي 314 وحدة دوبسون، في حين أن السماكة الوسطى انخفضت في السنوات الثلاث الأولى من الألفية الجديدة إلى 150 وحدة دوبسون. ويمتد "الثقب" فوق منطقة من سطح الأرض تساوي مساحتها نحو 28 مليون كيلو متر مربع، وهي مساحة تساوي مساحة مدينة صغيرة في تشيلي أو الأرجنتين أو جزر الفولكلاند. وأدى رصد الانخفاض المستمر عبر السنوات إلى بذل جهود بحث كبيرة بغية فهم هذه الظاهرة غير المتوقعة.

توجد في القطب الجنوبي (والشمالي) ظروف يمكن أن تؤدي إلى استنزاف موسمي (في فصل الربيع) للأوزون خلال مدة قصيرة نسبياً. ومن تلك الظروف مجموعة معقدة من العوامل المناخية وتراكم الأجناس الخازنة التي تتفاعل بقوة عند بدء أول نهار من الربيع القطبي وتؤدي إلى نقص كبير في الأوزون.

وفي الشتاء الطويل المظلم في القارة المتجمدة الجنوبية، ونتيجة للبرد القارس ودوران الأرض، يندفع تيار هواء إلى القطب الجنوبي مولِّدا دوامة عملاقة (الشكل 3.3). وتعمل المنطقة داخل الدوامة وكأنها مفاعل كيميائي قائم بذاته تحصل فيه سيرورات كيميائية هامة وفريدة. أولاً، تتكوَّن غيوم الستراتوسفير نتيجة لدرجة الحرارة الشديدة الانخفاض بسبب غياب ضوء الشمس. وتُصنَّف تلك الغيوم في نوعين. يسمى النوع 1 (وهو أكثر شيوعاً) بغيوم الستراتوسفير القطبية، وهي تتكوَّن عند درجة الحرارة 193 كلفن وتتألف من جسَيْمات أقطارها تساوي نحو مكرون واحد من حمض النتروجين والماء بنسبة 1 إلى 3. ويتكوَّن النوع 2 عندما تنخفض درجة الحرارة إلى 187 كلفن، وهي جسَيْمات تصل أقطارها إلى 10 مكرونات وتتألف من جليد مائي صاف نسبياً. ويوجد في الدوامة أيضاً مخزون غازي متراكم من أجناس تحتوي على الكلور والنتروجين، هي في المقام الأول حمض كلور الماء (التفاعل 49.3) ونترات الكلور التفاعل (52.3). وفي أثناء الشتاء، وعلى سطح غيوم الستراتوسفير القطبية تدخل تلك الأجناس في تفاعلات متجانسة تطلق جزيئات الكلور (التفاعل 53.3) وتحت كلوريت الهدروجين (التفاعل 54.3):



(53.3) تفاعل على الغيوم القطبية $HCl + ClONO_2 \rightarrow Cl_2 + HNO_3$



(54.3) تفاعل على الغيوم القطبية $H_2O + ClONO_2 \rightarrow HOCl + HNO_3$

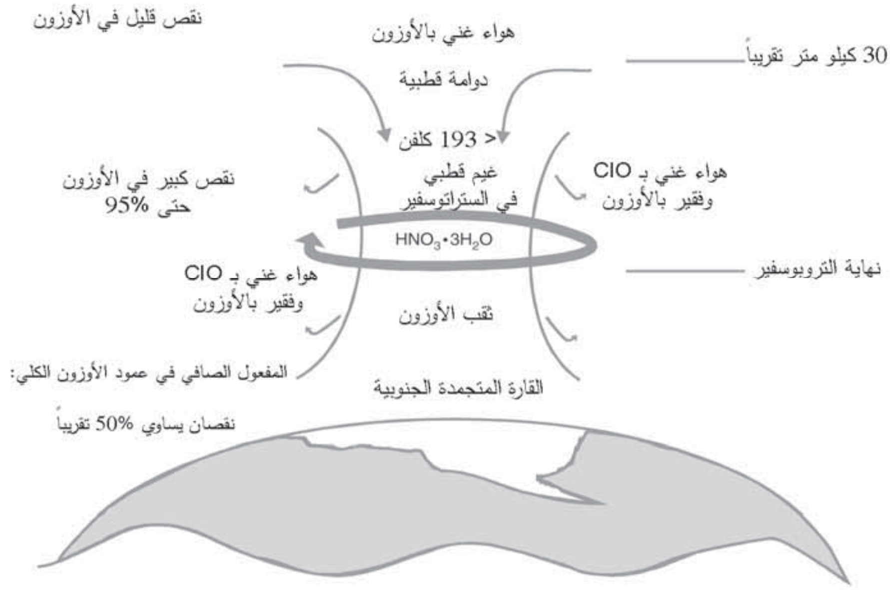
وتدوم هذه الحالة المستقرة نسبياً حتى شروق الشمس في أواخر أكتوبر (تشرين الأول). حينئذ، توفر أشعة الشمس طاقة لتفكيك الكلور وتحت كلوريت الهدروجين ضوئياً لتكوين جذر الكلور:



(55.3) $Cl_2 + h\nu \rightarrow 2\bullet Cl$



(56.3) $HOCl + h\nu \rightarrow \bullet Cl + \bullet OH$



الشكل 3.3: ثقب الأوزون في القارة المتجمدة الجنوبية والدوامة القطبية وأماكن الأوزون ومقاديره النسبية أثناء شروق الشمس. اقتُبس الشكل بعد الموافقة من:

R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres* (Oxford: Clarendon Press, 1991).

ويُصبح بعدئذ جذر الكلور متاحاً لاستنزاف الأوزون بدورة التحفيز المألوفة أو وفقاً للتفاعلات 57.3–61.3. ويحصل تدمير الأوزون بسرعة بحيث ينخفض مستواه خلال بضعة أيام إلى نصف مستواه الشتوي أو أقل.

وعلى غرار الدورات التي نوقشت سابقاً وتضمّنت الكلور، ليست ثمة حاجة إلى الأكسجين الذري لحصول الاستنزاف:



$$2\bullet Cl + 2O_3 \rightarrow 2ClO\bullet + 2O_2 \qquad (57.3)$$



$$ClO\bullet + ClO\bullet \rightarrow ClOOCl \qquad (58.3)$$



$$ClOOCl + h\nu \rightarrow ClOO\bullet + \bullet Cl \qquad (59.3)$$



$$ClOO\bullet \rightarrow \bullet Cl + O_2 \qquad (60.3)$$



$$2O_3 + h\nu \rightarrow 3O_2 \qquad \text{التفاعل الصافي} \qquad (61.3)$$

وتدوم هذه الحالة إلى أن ترتفع درجة حرارة الهواء وتُزيل الدوامة وتبدِّد غيوم الستراتوسفير القطبية. وحينما يحصل ذلك في أثناء المدة من منتصف الربيع حتى نهايته، تعود جذور الكلور للارتباط معاً وذلك بتكوين حمض كلور الماء ونترات الكلور، ويبدأ مستوى الأوزون بالعودة إلى مستويات "ما قبل الثقب". إن ثمة قلقاً من أن كتلة الغلاف الجوي ذو تركيز الأوزون المنخفض سوف تستمر بالتوسع فوق معظم اليابسة الجنوبية معرضة مزيدا من الناس في الجزء الجنوبي من أمريكا الجنوبية وأستراليا إلى مستويات مرتفعة غير معهودة من الأشعة فوق البنفسجية.

لقد رُصدت أحداث من قبيل تلك التي جرى وصفها في أثناء القياسات التي أُجريت منذ عام 1984. وفي وقت لاحق، أُجريت أرصاد مشابهة في القطب الشمالي لترقُّق طبقة الأوزون. يُري الشكل 4.3 قياسات لكثافة عدد جزيئات الأوزون أُجريت بواسطة مُحِسَّات محمولة على منطاد فوق سبيتسبورغ في النرويج (خط عرض 79 درجة شمالاً) في شهرَيْ مارس (آذار) عام 1992 وعام 1995. وكانت قيم التركيز في بيانات عام 1995 عند ارتفاع 18 كيلو متراً تساوي نحو نصف قيم التركيز العادي. ومثَّل هذا ضياعاً كبيراً للأوزون. أما في شهور مارس (آذار) من السنوات الأولى من الألفية الجديدة فقد كانت مستوياته أقل بـــ 30% عموماً عن المستوى العادي. وقد رُصدت دلائل مشابهة في مواقع أخرى من منطقة القطب الشمالي على نقص في أوزون فصل الربيع، لكن النقص لم يكن في جميع الحالات كبيراً كذاك الحاصل عند القطب الجنوبي. فالدوامة القطبية في القطب الجنوبي أقوى وأطول مدة، ودرجات الحرارة فيها تقل بما يصل حتى 10 كلفن عن مثيلاتها في القطب الشمالي.

ونتيجة لثورة بركان جبل بيناتوبو في الفلبين في عام 1991، وُجدت في جو القطب الشمالي كبريتات بتراكيز أعلى من المعتاد. تأخذ كبريتات الستراتوسفير عادة شكل الهباب (انظر الفصل السادس) وتعمل محفِّزاً على إزالة الغاز N_2O_5 بتكوين حمض النتروجين:

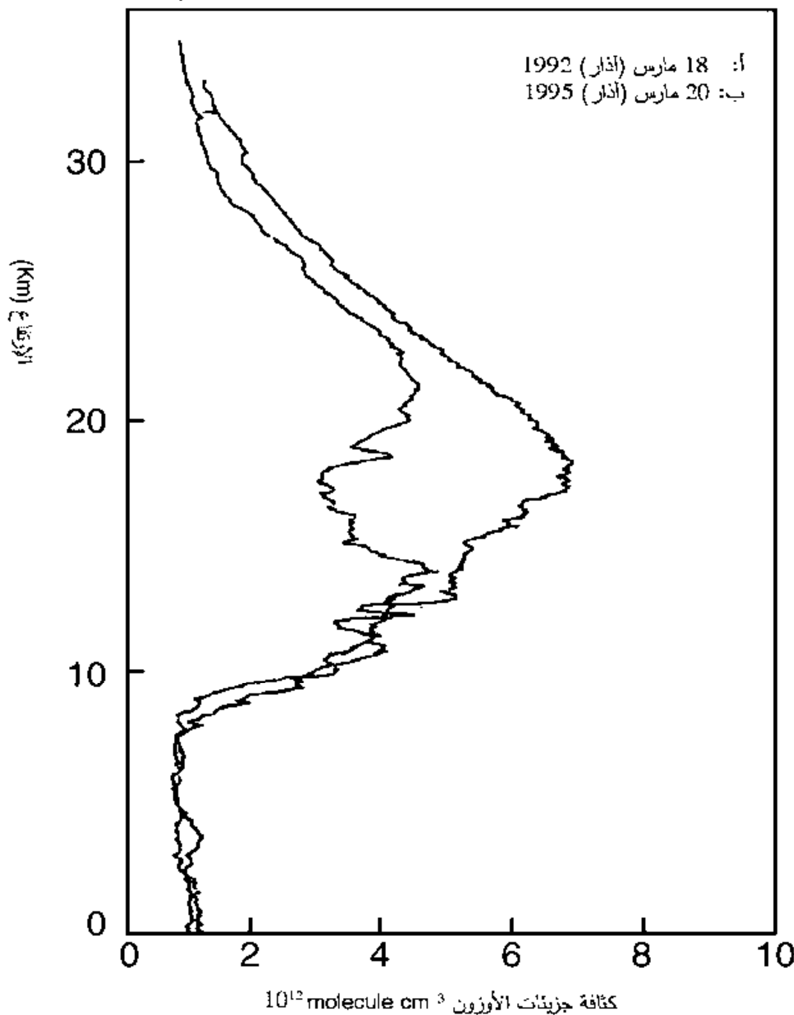


$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$$

بوجود رذاذات الكبريتات
(Sulfate aerosol)

والنتيجة النهائية للتفاعل 62.3 هي أنه أصبح وسيلة لإزالة الأجناس NO_x من الستراتوسفير في القطب الشمالي، لاغياً بذلك أحد الأجناس ذات الصلة بالدورات المؤخِّرة

التي تقيِّد جذور أول أكسيد الكلور (التفاعل 52.3). ونتيجة لذلك توجد تراكيز أعلى لأجناس الكلور التفاعلية، وهذا ما يؤدي إلى استنزاف أسرع للأوزون. وثمة قلق أيضاً من إمكان حصول هذا التفاعل في الستراتوسفير على نطاق واسع بدون أن يقتصر على القطبين، مؤدياً إلى انخفاض في تركيز الأوزون في شتى أنحاء العالم.



الشكل 4.3: هيئة عمودية للأوزون رُسمت بواسطة مُحِسَّات محمولة على منطاد فوق سبيتسبورغ في النرويج (خط عرض 79 درجة شمالاً). اقتُبس الشكل بعد الموافقة من:

P. von der Gathen, "Complexities of Ozone Loss Continue to Challenge Scientists," *Chemical and Engineering News,* vol. 73 (1995), p. 24.

النقطة الرئيسية 6.3 ترقُّق طبقة الأوزون وثقب الأوزون هما ظاهرتان ناجمتان عن أنشطة بشرية من قبيل إطلاق هدروكربونات مكلوَرة طيارة مستقرة، والاستعمال المفرط للأسمدة المحتوية على النتروجين، وهذا ما أثَّر في بيئة الأرض. إن ما تجدر الإشارة إليه هو أن تلك البيئة قد تغيَّرت على نطاق زمني ومكاني واسع، بقطع النظر عن كون تلك الأنشطة محلية أو شاملة.

مراجع للاستزادة (Additional Reading)

1. Bramstedt, K., J. Gleason [et al.]. "Comparison of Total Ozone from the Satellite Instruments GOME and TOMS with Measurements from the Dobson Network 1996-2000," *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 3 (2003), p. 1409.

2. Brasseur, G. and C. Granier. "Mt. Pinatubo Aerosols, Chlorofluorocarbons, and Ozone Depletion," *Science*, vol. 257 (1992), p. 1239.

3. Elkins, J. [et al.]. "Decrease in Growth Rates of Atmospheric Chlorofluor-Ocarbons 11 and 12," *Nature*, vol. 364 (1993), p. 780.

4. De Gruijl, F. R. [et al.]. "Health Effects from Stratospheric Ozone Depletion and Interactions with Climate Change," *Photochemical and Photobiological Sciences*, vol. 2 (2003), p. 354.

5. Harris, J. M. [et al.]. "Long Term Variations in Total Ozone Derived from Dobson and Satellite Data," *Atmospheric Environment*, vol. 37 (2003), p. 3167.

6. Solomon, S. "Progress Towards a Quantitative Understanding of Antarctic Ozone Depletion," *Nature*, vol. 347 (1990), p. 347.

7. Wennberg, P. O. [et al.]. "Removal of Stratospheric O_3 by Radicals: In Situ Measurements of OH, NO_2, NO, ClO, and BrO," *Science*, vol. 266 (October 1994), p. 398.

مواقع وِب تحتوي معلومات عن أرصاد الأوزون

1. Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory (CMDL) 325 Broadway Boulder, CO BO3O5 <http://www.cm dl.noaa.gov/ozwv/dobson>.
2. WHO Ozone Mapping Centre, <http://lap.physics.auth.gr/ozonemaps>.
3. NASA, <http://aura. gsfc.nasa.gov/instruments/omi/introduction.html>.
4. NASA, Atmospheric Chemistry and Dynamics Branch, <http://code916.gsfc.nasa.gov/public/Ground_based/arotel/artlinst.html>.

مسائل **(Problems)**

1. ارسم بُنى لويس Lewis structures للأوزون والأكسجين الثنائي. وباستعمال البيانات المعطاة فيما يلي، قارن نوعياً محتويات الروابط الحرارية ومراتبها وأطوالها للمركَّبين التاليين:



$$O_2(g) \rightarrow 2O(g) \qquad \Delta H^{o} = +498 \text{ kJ}$$



$$O(g) + O_2(g) \rightarrow O_3(g) \qquad \Delta H^{o} = -105 \text{ kJ}$$

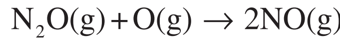
2. اقتُرح أن ضياع أوزون الستراتوسفير يمكن أن يؤدي إلى تغذية راجعة سلبية تمكِّن من توليد مزيد من الأوزون. علِّل إمكان حصول مثل هذه التغذية الراجعة. (إن هذا التعافي الذاتي يحصل في الواقع، لكن بمقدار ضئيل جدا).

3. ظهرت تقارير تتضمن أن متوسط التركيز للأوزون في جاكارتا بإندونيسيا يساوي $0.015\,\text{mg m}^{-3}$، وفي طوكيو باليابان تساوي $20\,\text{ppbv}$. ما هي النسبة التقريبية بين هاتين القيمتين حينما يُعبَّر عنهما بنفس الوحدات؟

4. باستعمال بيانات الجدول 3.3، حدِّد الخطوة المحدِّدة للمعدل في الدورة التحفيزية التي تتضمن جذور الهدروجين والهدروكسيل، وحدِّد المعدل الكلي لتدمير الأوزون نتيجة لهذه الدورة. (لاحظ أن الحسابات تنطبق على تفاعلات تحصل عند ارتفاع يساوي 30 كيلو متراً فقط).

5. يمكن تعريف المحفِّز بأنه مادة تعزِّز معدل التفاعل الكيميائي من دون أن تُستهلك في السيرورة. ووفقاً لهذا التعريف يمكن أن يكون عمر المحفِّز لانهائياً. إلا أن أعمار محفِّزات تفكيك الأوزون محدودة. ما هي المصارف الممكنة لزوال المحفِّزين NO و •Cl الموجودين في الستراتوسفير؟

6. احسب تغيُّر المحتوى الحراري (الملحق ب−3) في التفاعل التالي:



$$N_2O(g) + O(g) \rightarrow 2NO(g)$$

(أ) عندما يُشتق الأكسجين من التفكُّك الضوئي لثاني أكسيد النتروجين،

(ب) عندما يُشتق من الأوزون المفكَّك ضوئياً.

علِّق على النتائج بدلالة عمرَيْ أكسيد النتروز في التروبوسفير وفي الستراتوسفير.

7. باستعمال طاقات الربط (الملحق ب−3)، اشرح سلسلة تفاعل تدمير الأوزون في الستراتوسفير بواسطة كربون هدروجيني يحتوي على الهالوجينات التالية $Br > Cl > F$.

8. اقتُرح الـ HCFC−123 ليكون بديلاً للـ CFC−11. ما هي أوجه التشابه والخلاف المتوقعة في خواصهما البيئية التالية:

(أ) العمر في التروبوسفير.

(ب) قابلية الاحتراق.

(ت) قرينة استنزاف الأوزون.

(ث) خصائص الاحتباس الحراري (يمكن الإجابة عن هذه الفقرة بعد قراءة الفصل 8).

9. يبلغ عمر CFC−114 في التروبوسفير 236 سنة. هل تتوقع أن يكون عمر CFC−115 أطول أم أقصر؟ علِّل الإجابة.

10. قُدِّم المقترح التالي لإصلاح الأوزون[5]. يتضمن المقترح حقن شحنات سالبة في أسفل الستراتوسفير، فتتفاعل تلك الشحنات مع الـــ CFCs وتُعطي نواتج غير ضارة. بناء على معرفتك بالكيمياء الأساسية، هل ترى أن هذه السيرورة ممكنة نظرياً؟ ناقش متطلباتها العملية.

11. تخص البيانات التالية قياسات للأوزون الكلي في عمود جوي (مقدَّرة بوحدة الدوبسون DU) في ثلاثة مواقع على الأرض أُخذت في عام 2001 باستعمال المنظومة تومس:

	15 يناير (كانون الثاني)	15 أبريل (نيسان)	15 يوليو (تموز)	15 أكتوبر (تشرين الأول)
تيرًا دل فيوجو (تشيلي)	323	261	339	206
نيروبي (كينيا)	234	273	266 (15 أغسطس/آب)	266
كييف (أوكرانيا)	321	420	314	273

افترض أن هذه القيم هي قيم متكررة يمكن الحصول عليها في أيِّ سنة أخرى، وناقش اتجاه التغيُّر حينما تتحرك نزولاً في الأعمدة وعلى طول الصفوف بدلالة معرفتك لسلوك الأوزون في الستراتوسفير.

12. وفقاً لبروتوكول مونتريال الأصلي، وضعت أستراليا حداً أقصى لإنتاج الـــ CFCs والمواد المشابهة يساوي 548 طناً سنوياً بعد عام 1996 (عُدِّلت هذه القيمة فيما بعد وفقاً لما ذُكر في النص). وفي عام 1998، مُنِع استعمال الـــ CFCs كلياً، وكانت مقادير الـــ HCFCs المسموح بها تساوي:

5 *Chemical and Engineering News* (23 May 1994), p. 36 and A. Y. Wong [et al.], "Observation of Charge-Induced Recovery of Ozone Concentration after Catalytic Destruction by Chlorofluorocarbons," *Physical Review Letters*, vol. 72 (1994), p. 3124.

HCFC-22	2820 طناً
HCFC-134a	1700 طناً
HCFC-141b	442 طناً
HCFC-123	535 طناً

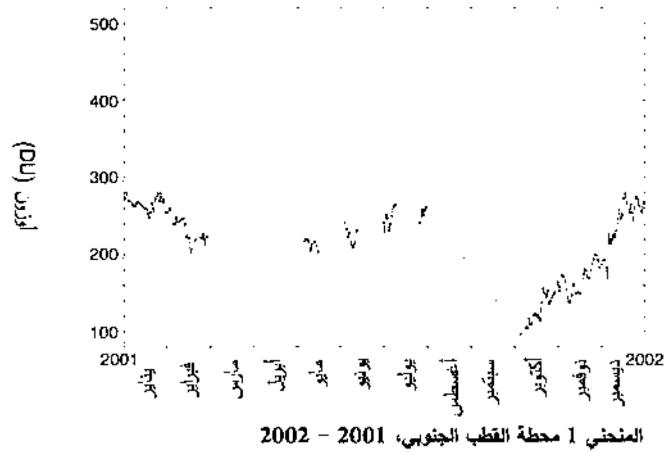
هل تحقِّق هذه الكميات متطلبات البروتوكول؟

13. يمكن وصف تركيب وتفكيك الأوزون باستعمال الكيمياء المقتصرة على الأكسجين وفقا لسلسلة التفاعلات 1.3–4.3. اشرح طبيعة ومغزى التغيُّر من الجنسين O_2 و O في التفاعل 2.3 إلى O_2^* و O^* في التفاعل 3.3.

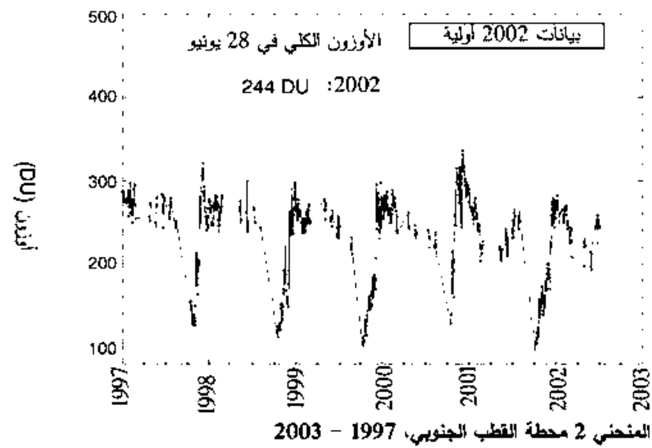
14. ما هي المصادر الطبيعية والصنعية الرئيسية لتكوين أجناس الجذور OH_x و NO_x و ClO_x؟ صِف الصلات بين المصادر الطبيعية وتلك التي من صنع البشر للأجناس المختلفة.

15. توحي تسمية الدورة الصفرية أو "لا تفعل شيئاً" بعدم وجود ضرر من حيث استنزاف الأوزون. برغم ذلك، صِف المفاعيل الضارة الممكنة التي تقترن بهذه الأنواع من الدورات.

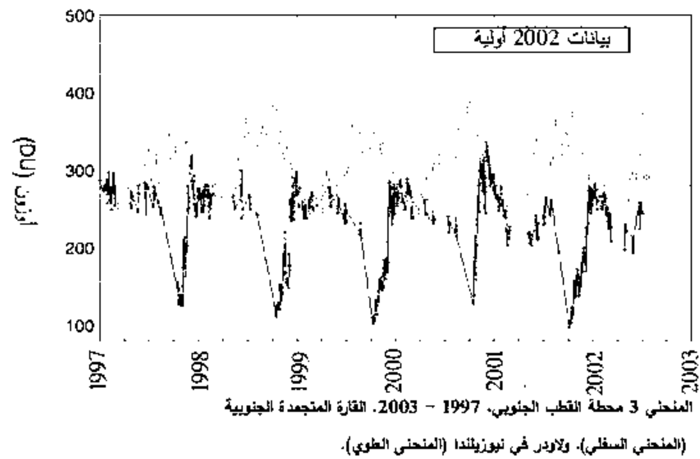
16. باستعمال الأشكال المعطاة فيما يلي، علِّق على ثقب الأوزون. جرى الحصول على هذه الصور من الموقع <http://www.cmdl.noaa.gov> الخاص بمختبر الرصد والتشخيص المناخي في بولدر بكولورادو NOAA Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory.



المنحني 1 محطة القطب الجنوبي، 2001 – 2002



المنحني 2 محطة القطب الجنوبي، 1997 – 2003



المنحني 3 محطة القطب الجنوبي، 1997 – 2003. القارة المتجمدة الجنوبية (المنحني السفلي)، ولاودر في نيوزيلندا (المنحنى العلوي).

الفصل الرابع

كيمياء التروبوسفير – الضباب الدخاني (الضبخان)

(Tropospheric Chemistry –Smog)

المواضيع المشمولة:

مصادر المواد الأولية والتفاعلات الكيميائية التي تولِّد الضباب الدخاني

- أنواع الضباب الدخاني
- كيمياء الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي
- أكسدة المواد الهدروكربونية بجذر الهدروكسيل البادئ
- الانبعاثات من محركات الاحتراق الداخلي

سوف نعاين في عدد من الفصول التالية جوانب كيمياء التروبوسفير. ونظراً إلى أن التروبوسفير هو الجو الذي نعيش فيه، فإن التفاعلات الكيميائية التي تشتمل للغازات الموجودة في هذا الجزء من جو الأرض تؤثِّر تأثيراً مباشراً وفورياً في حياتنا وفي البيئة التي تحيط بنا.

يُمثِّل الضباب الدخاني (smog) مشكلة كبرى تظهر في المدن الرئيسية في كل قارات الأرض. حيث إن رداءة الهواء ليست مشكلة حديثة، ففي عام 1661، وصف جون

إيفلين (John Evelyn) الجو في لندن بإنكلترا بأنه "... غيمة من دخان الفحم، وكأن ثمة ما يُشابه جهنم فوق الأرض. في هذا البركان من يوم ضبابي، يأكل الدخان الخانق الحديد ويُؤذي كل ما يتحرك، مخلّفاً سخاماً جاثماً فوق كل شيء يلامسه، مهلكاً رئات الناس، وجاعلاً السعال والسل لا يوفران أحداً...". لكن الحياة في القرن الحادي والعشرين غيَّرت الطبيعة من بعض النواحي، وزادت من تعقيد حالات الضباب الدخاني فوق المدن. وهذا التعقيد، إضافة إلى التفاعلات الكيميائية المساهمة في توليد الضباب الدخاني ومشكلات رداءة الهواء الأخرى هي المواضيع التي يعالجها هذا الفصل.

سوف نبدأ بتحرِّي طبيعة الضباب الدخاني، وخاصة الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي. فالسيرورات الكيميائية التي تولِّد هذا النوع من الضباب الدخاني معروفة جيداً. يُضاف إلى ذلك أن نفس التفاعلات التي تولّد الضباب الدخاني تعمل في كافة أرجاء الأرض، حتى في المناطق التي نعتبرها نظيفة من التلوُّث. لذا، يمكن وصف مواضيع هذا الفصل عموما بأنها كيمياء المركَّبات العضوية الغازية الطور في التروبوسفير.

1.4 ما هو الضباب الدخاني؟ (What is smog)

يُقصد بالضباب الدخاني smog أو الضبخان نوع من ملوِّثات الهواء التي تحجب الرؤية الجوية جزئياً وتتخذ صفة السديم (haze) المؤلف من جسيْمات صلبة ومعلَّقات سائلة (aerosols). والكلمة الإنكليزية المعروفة للضباب الدخاني "smog"، منحوتة من الكلمتين "دخان smoke " و"ضباب fog". وثمة نوعان من الضباب الدخاني يشتملان على المجال الواسع من خصائصه، هما الضباب الدخاني الفحمي، أو ضباب لندن، والضباب الدخاني الكيميائي الضوئي، أو ضباب لوس أنجلس.

الضباب الدخاني الفحمي (Classical smog)

الضباب الدخاني الفحمي هو النوع الضباب الذي وصفه جون إيفلين، وسُمِّي بهذا الاسم بسبب اقترانه بالوقود الشائع، أي الفحم الحجري. يتميز هذا النوع من الضباب الدخاني بالتركيز العالي لسخام الكربون غير المحترق والمستويات العالية من ثاني أكسيد

الكبريت الجوي. ونتيجة لوجود ثاني أكسيد الكبريت، وهو عامل إرجاع خفيف ومادة أولية لحمض ضعيف، تُعتبر الخواص الكيميائية العامة للضباب الدخاني خواص إرجاع وحموضة. وحيثما يكون الجو رطباً، يمكن لجسيْمات الكربون أن تمثِّل نوى لتكاثف قطيرات ماء تكوِّن ضباباً مزعجاً على النحو الذي أوضحناه آنفاً.

ظهرت حالات الضباب الدخاني الفحمي في كثير من مراكز القرن التاسع عشر الصناعية الشديدة التلوُّث، ومنها لندن وكثير من مدن أوروبا. فقد استُعمل في تلك المدن فحم ذو نسبة عالية من الكبريت لأغراض التدفئة وتوفير مصدر طاقة للصناعة. ولم تكن ثمة رقابة على التلوُّث، وفي كثير من الأحيان كانت الانبعاثات تنطلق بالقرب من سطح الأرض. وبسبب الأحوال المناخية، تكررت حالات الضباب الدخاني واستمرت بالحدوث حتى القرن الحالي. وفي عام 1952، أدى ضباب دخاني كثيف في لندن استمر عدة أسابيع إلى موت أكثر من 4000 شخص، وذلك بسبب استفحال مشكلات تنفسية كانت موجودة من قبل لدى أولئك الأشخاص. ومع مرور السنين، تضافرت التحسينات التقنية والتشريعات الصارمة وقضت على هذا النوع من الضباب الدخاني كلياً تقريباً في لندن وغيرها من المدن.

لكن ما يُؤسف له هو أنه ما زالت حتى اليوم أمثلة لوجود الضباب الدخاني الفحمي. فمعظم شرق أوروبا كان معقلاً لصناعات تحرق الفحم بدون قيود على الانبعاثات. وتُضاف إلى غبار وسخام هذه المصادر انبعاثات التدفئة المنزلية والسيارات وغيرها من الآليات التي يستعمل كثير منها محركات ثنائية الشوط تُصدِر مواد هدروكربونية طيارة وأول أكسيد الكربون بتراكيز تزيد بعدة مرات على تراكيز تلك التي تُصدرها المحركات الرباعية الأشواط. وإحدى المناطق التي استفحلت فيها هذه المشكلة هي منطقة سيليسيا العليا المجاورة لمدينة كراكاو في بولندا. يقطن تلك المنطقة الصناعية نحو 4 ملايين نسمة، وقد تجاوزت فيها تراكيز الغبار وأول أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكبريت وأكاسيد النتروجين والرصاص الحدود الآمنة بعشرة مرات أحياناً أو أكثر. أما المبشِّر فهو أن إغلاق الصناعات المزعجة ابتداء من عام 1990، والجهود الكبيرة التي بُذلت لتقييد التلوث أدَّيا إلى تخفيف حدة المشكلة إلى حد بعيد.

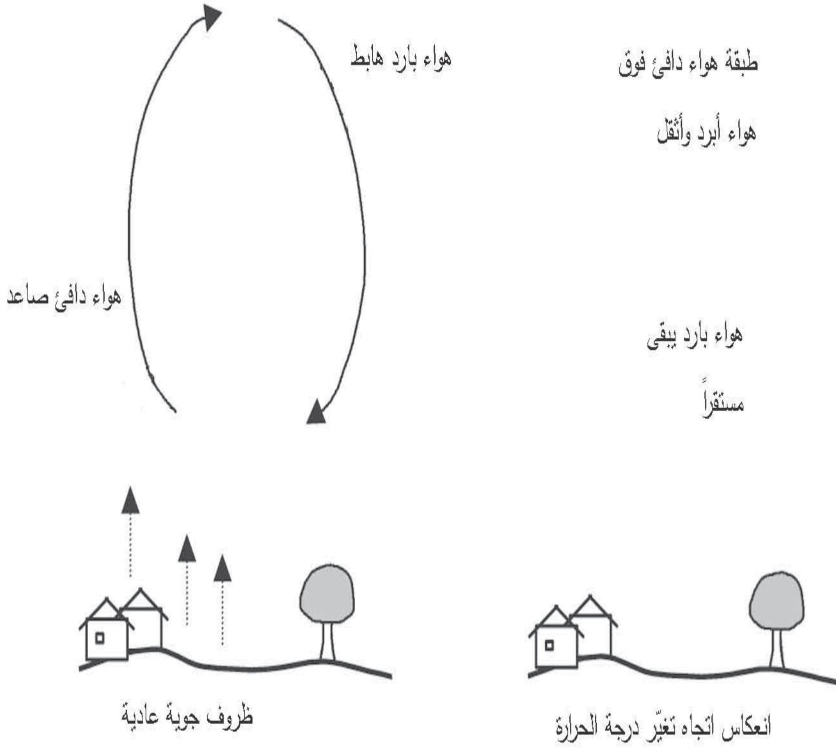
الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي (Photochemical smog)

خلافاً للضباب الدخاني الفحمي، ينجم الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي عن انبعاثات يولِّدها احتراق النفط في محركات الآليات في المقام الأول، تتبعها سلسلة من التفاعلات الكيميائية والكيميائية الضوئية التي تحصل ضمن ظروف معينة. ويحتوي هذا الضباب على مستويات مرتفعة من المؤكسدات ونواتج التفاعل المحتوية على الكربون، وهو ظاهرة تخص القرنين العشرين والحادي والعشرين لأنه يحتاج إلى مواد هدروكربونية غازية غير محترقة وأكاسيد نتروجينية، وهذه المواد والأكاسيد تنبعث من محركات الاحتراق الداخلي. وهو يحتاج أيضاً إلى ظروف مناخية معينة. فبعض التفاعلات المولِّدة لهذا النوع من الضباب هي تفاعلات حرارية، ولذا تحصل في الأماكن الدافئة. وبعضها الآخر هي تفاعلات كيميائية ضوئية، ولذا تحتاج إلى ضوء الشمس. ويضمن الجو المستقر بقاء الغازات المتحررة في نفس المكان الذي تكون فيه قابلة للتفاعل. ويتحقَّق الاستقرار عندما ترتفع درجة حرارة التروبوسفير مع زيادة الارتفاع. حينئذ، يبقى الهواء البارد بالقرب من سطح الأرض. فنظراً إلى أن كثافته أعلى من كثافة الهواء الموجود فوقه، لا يرتفع ولا يحصل إلا قليل من المزج الناجم عن الحمل الحراري.

وثمة ظواهر مناخية وطبوغرافية متنوعة يمكن أن تؤدي إلى هذه الحالة التي يحصل فيها انعكاس في اتجاه تغيُّر درجة الحرارة (الشكل 1.4).

الظروف اللازمة لتكوين الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي

- المواد الأولية، وهي مواد هدروكربونية وأكاسيد نتروجينية تأتي من انبعاثات محركات الاحتراق الداخلي في المقام الأول
- جو مستقر لإبقاء التفاعلات في مكانها
- درجات حرارة مرتفعة لتعزيز معدلات التفاعلات الحرارية
- ضوء شمس شديد لتسهيل التفاعلات الكيميائية الضوئية



الشكل 1.4: يحصل المزج الجيد للهواء عندما يرتفع الهواء الدافئ الموجود بالقرب من سطح الأرض ويحلّ محله الهواء البارد الذي يهبط من الأعلى. لكن في بعض الحالات النادرة، يكون الغلاف الجوي مستقراً في أثناء انعكاس اتجاه تغيُّر درجة الحرارة، أي عندما يكون الهواء عند سطح الأرض أبرد (وأكثف) من الهواء الموجود فوقه.

تتوفر تلك الظروف غالباً في مدينة لوس أنجلس الممتلئة بالسيارات، وهذه الظاهرة واسعة الانتشار الآن ، وتظهر في أثناء الطقس الحار المستقر في كثير من المناطق المزدحمة في شمالي أمريكا وغرب أوروبا.

أما في المدن الرئيسية الكبيرة الأخرى، ومنها مكسيكو سيتي والقاهرة ولاغوس وجاكرتا وبكين، فيحصل تلوُّث الهواء من مجموعة معقدة من الانبعاثات. فعلى سبيل المثال، توجد في مدن الهند الشمالية أعداد كبيرة من العربات ذات المحركات التي تعمل ضمن الحدود الدنيا من معايير مكافحة التلوُّث. وفي نفس الوقت، يأتي جزء كبير من

الطاقة الكهربائية المنزلية من الفحم الحجري والفحم النباتي ومجموعة أخرى من مصادر الكتلة الحيوية. وتُحرق أنواع الوقود تلك عادة في وحدات منخفضة الكفاءة عند سطح الأرض. ويُضاف إلى ذلك أنه في خلال تسعة الأشهر الجافة من السنة، من شهر أكتوبر (تشرين الأول) حتى شهر يونيو (حزيران)، يكون الغلاف الجوي مثقلاً بغبار الطمي الغني بالصلصال الذي تتكوّن منه تربة سهول الغانج الهندية. وينتُج من تجمُّع تلك الملوِّثات الغازية والجسَيْمية سديم ذو خواص فريدة تتجلى في أثناء أمسيات الصيف الحارة على وجه الخصوص. ففي أثناء حلول الظلام، من الساعة 6 حتى الساعة 8 مساء، يطفو السديم الدخاني الثقيل (heavy smoky haze) فوق مدن شمال الهند وأريافها.

إن مشكلات الأنواع الأخرى من الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي في تزايد واضح في شتى أنحاء العالم، مقارنة بالضباب الدخاني الفحمي.

النقطة الرئيسية 1.4 يُعرَّف الضباب الدخاني بأنه ظاهرة تَلوُّث هواء المدن، وثمة أنواع مختلفة منه تبعاً للحالات المحلية. وقد جرى تحديد صنفين رئيسيين منه. الضباب الدخاني الفحمي الذي يحتوي على سخام كربوني وجسَيْمات صلبة أخرى وأكسيد الكبريت. أما أهم مصادره فهو حرق الفحم الحجري، وهو يتصف بخواص مختزلة وحامضية. والصنف الثاني هو الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي الذي تولِّده تفاعلات كيميائية جوية بين أكاسيد النتروجين والمواد الهدروكربونية المنبعثة من عوادم السيارات في المقام الرئيسي.

2.4 كيمياء الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي
(The chemistry of photochemical smog)

دُرست كيمياء تكوين الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي بالتفصيل، ويمكن تلخيص سيرورتها بيانياً بالشكل 2.4. يبين الشكل 2.4-أ حدثاً مثالياً للضباب الدخاني

الكيميائي الضوئي، في حين أن الشكل 2.4–ب يبين بيانات فعلية لمثل هذا الحدث في تورونتو بكندا تعود إلى 21 مايو (أيار) 1992. إن أكثر السمات وضوحاً فيهما هي التالية.

ابتداء من الساعة السادسة صباحاً تقريباً، في يوم مشمس دافئ عندما بدأت الحركة المرورية في الشوارع، لوحظ ازدياد آني في التراكيز الجوية لمواد هدروكربونية طيارة وأكسيد النتروجين. وقد وصل تركيز أكسيد النتروجين بسرعة إلى قيمة عظمى ثم تناقص، وفي نفس الوقت، بدأت مستويات ثاني أكسيد النتروجين بالارتفاع. وفي وقت لاحق من الصباح، انخفض تركيزا الهدروكربون وثاني أكسيد النتروجين، واكتُشف مستويات مرتفعة من العوامل المؤكسدة والألديهيدات. وتكرر بعض تلك الأنماط على نطاق ضيق في أثناء الحركة المرورية المسائية، مع انخفاض عام لتراكيز جميع الأجناس المذكورة باتجاه المستويات الطبيعية التي تبقى ثابتة في أثناء الليل.

يمكن رؤية الضباب الدخاني الذي يتألف من مزيج من مواد هدروكربونية مؤكسَدة جزئياً وأوزون ومؤكسِدات أخرى ابتداء من منتصف النهار حتى وقت متأخر من بعد الظهر. وبالإضافة إلى تكوين سديم مرئي، يؤدي ذلك الضباب أيضاً إلى تهييج العين والأغشية الأخرى، ويمكن أن يؤثِّر تأثيراً سيئاً في نمو النباتات، وأن يسبب مشاكل بيئية سامة خطيرة.

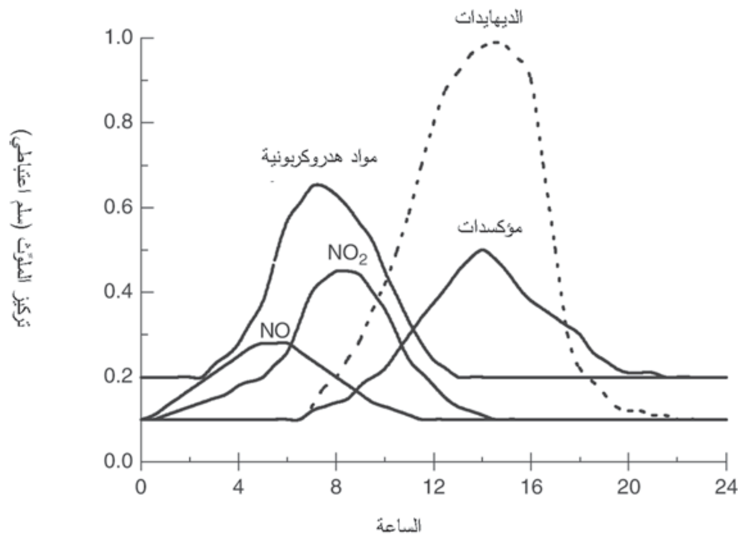
كيمياء تكوين جذر الهدروكسيل

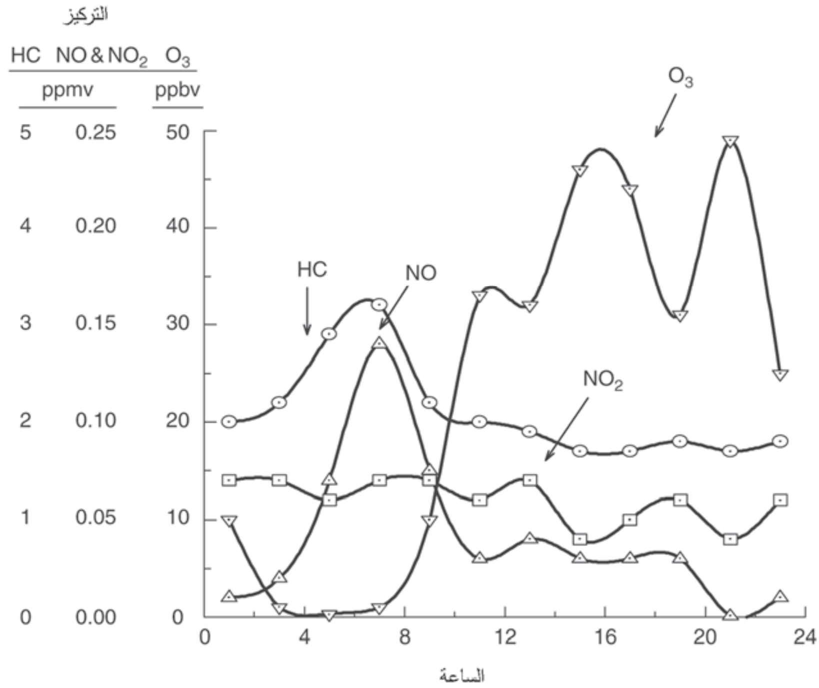
(The chemistry of hydroxyl radical production)

تتمحور التفاعلات الكيميائية التي تؤدي إلى تكوُّن الضباب الدخاني حول جذر الهدروكسيل. وفقا لما بيَّناه في الفصل الثاني، يتشكَّل جذر الهدروكسيل عبر سلسلة تفاعلات تبدأ بتوليد أكسيد النتروجين:



$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO \qquad (1.4)$$





الشكل 2.4: (أ) سلسلة من الأجناس الكيميائية التي تظهر في الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي. تقوم المنحنيات المثالية على نتائج دراسات مخبرية في غرفة ضباب. (ب) سلسلة الأجناس الكيميائية التي ظهرت في ضباب دخاني كيميائي ضوئي فعلي، وكانت القياسات قد أُجريت في زاوية شارعين في تورونتو بكندا في 21 مايو (أيار) عام 1992. كان الجو في ذلك اليوم عديم الغيوم وساكنا مع درجة حرارة عظمى تساوي 26 درجة مئوية. أُخذت البيانات من وزارة البيئة والطاقة لدى حكومة أونتاريو.

ونظراً إلى أن التفاعل من اليسار إلى اليمين هو تفاعل ماص للحرارة والطاقة، يتكوَّن أكسيد النتروجين ضمن ظروف الطاقة العالية، ومنها تلك التي تحصل ضمن محركات الاحتراق الداخلي. وقد أُجريت حسابات توضح ذلك في المقطع 3.2 من الفصل الثاني.

وحينما يُطرح أكسيد النتروجين إلى الجو المحيط، يتأكسد ليصبح ثاني أكسيد النتروجين بواسطة الأكسجين أو المؤكسدات الأخرى:



$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \qquad (2.4)$$

يتقدَّم تفاعل الأجسام الثلاثة مع الأكسجين ببطء شديد، وهو مسؤول عن جزء ضئيل فقط من الـ NO_2 المتولِّد. أما الآلية الثانية التي هي أهم لأكسدة الـ NO_2 فهي:



$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad (3.4)$$

يحصل التفاعل مع الأوزون بسرعة، لكن الأوزون نفسه هو ناتج ثانوي لتكوُّن الـ NO_2 (انظر التفاعل 6.4). لذا لا يظهر في الجو بكميات ملحوظة إلى أن يصبح تركيز الـ NO_2 كبيراً فعلاً.

والآلية الثالثة لأكسدة أكسيد النتروجين تتضمن تفاعلات مع جذور البيروكسيل (peroxyl):



$$ROO\bullet + NO \rightarrow RO\bullet + NO_2 \qquad (4.4)$$

سوف نرى فيما بعد أن أجناس البيروكسيل هذه تتولَّد كالأوزون بوصفها جزءاً من سلسلة الخطوات الكلية لأكسدة المركَّبات الهدروكربونية. والمركَّبات الهدروكربونية وأكسيد النتروجين هي نواتج انبعاثات من الآليات، إما بسبب التبخُّر من خزانات الوقود أو بوصفها مواد غير محترقة تظهر ضمن غازات العادم.

ويمتص ثاني أكسيد النتروجين المتولِّد في التفاعل 4.4 الأشعة المرئية والأشعة فوق البنفسجية الموجودة في ضوء الشمس ($\lambda < 400\,nm$)، ويؤدي هذا إلى تفكيك ضوئي ينتُج منه أكسجين ذري في حالة الطاقة الدنيا ($O(^3P)$):



$$NO_2 \xrightarrow{h\nu,\lambda<400\,nm} NO + O \qquad (5.4)$$

وعلى غرار التفاعل الذي يحصل في الستراتوسفير، يتفاعل الأكسجين الذري بسرعة مع الأكسجين الجزيئي بوجود جسم ثالث، هو عادة جزيء O_2 آخر أو جزيء N_2، لتوليد الأوزون:



$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \qquad (6.4)$$

ثم يتفكّك الأوزون ضوئياً بواسطة الأشعة فوق البنفسجية التي في ضوء الشمس:



$$O_3 \xrightarrow{h\nu,\,\lambda<315\,nm} O_2^* + O^* \qquad (7.4)$$

تتضمن نواتج التحليل الضوئي جزيء أكسجين وذرة أكسجين ($O(^1D)$)، وكلاهما في حالة متهيجة. ويُخمَّد هيجان جزء كبير من ذرات الأكسجين المتهيِّجة بالتصادم مع الأوكسجين الثنائي أو النتروجين الثنائي الموجودين في حالة الطاقة الدنيا، لكن الذرات التي تحتفظ بطاقتها الإضافية يمكن أن تتفاعل مع بخار الماء لتكوين جذور الهدروكسيل:



$$O^* + H_2O \rightarrow 2\bullet OH \qquad (8.4)$$

لذا يمكن لجزيء ثاني أكسيد النتروجين الواحد أن يولِّد جذرَي هدروكسيل، ويُعطى مجموع التفاعلات 5.4–8.4 بالتفاعل 9.4:



$$NO_2 + H_2O \rightarrow NO + 2\bullet OH \qquad (9.4)$$

وهذه أفضل طريقة لإنتاج جذر الهدروكسيل كمياً.

وتأتي آلية أخرى لتوليد الهدروكسيل من تفاعلات تتضمن ثاني أكسيد النتروجين على النحو التالي:



$$NO + NO_2 + H_2O \rightarrow 2HONO \qquad (10.4)$$



$$2HONO \xrightarrow{h\nu,\,\lambda<400\,nm} 2NO + 2\bullet OH \qquad (11.4)$$

يُعتبر التفاعلان 10.4 و 11.4 هامين في الأجواء الشديدة التلوُّث على وجه الخصوص، ومن الواضح فيهما أن جزيئاً واحداً من ثاني أكسيد النتروجين يُعطي جذرَي هدروكسيل أيضاً. لذا يساوي مجموع التفاعلين 10.4 و 11.4 التفاعل الكلي التالي:



$$NO_2 + H_2O \rightarrow NO + 2{\bullet}OH \qquad (12.4)$$

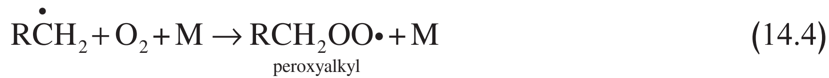
من الضروري التأكيد مرة أخرى أن التركيب المسرَّع لجذور الهدروكسيل في أجواء المدن ينجم عن توليد أكاسيد النتروجين في محركات الاحتراق الداخلي في المقام الأول. إن التركيز الفعلي للهدروكسيل في الجو صغير جداً وصعب القياس، إلا أنه قُدِّر بأنه من مرتبة 10^7 molecules cm^{-3} في أجواء المدن الملوَّثة مقارنة بـــ 2.5×10^5 molecules cm^{-3} في الأجواء الريفية النظيفة نسبياً في المناطق المعتدلة. ومن العوامل الأخرى التي تُسهم في زيادة تركيز جذر الهدروكسيل درجة الحرارة العالية وضوء الشمس الشديد، ولذا تكون قيم التركيز أكبر في المناطق المدارية مقارنة بالمناطق المعتدلة.

أكسدة المواد الهدروكربونية (Oxidation of hydrocarbons)

إضافة إلى كون محركات الاحتراق الداخلي مصدراً لأكاسيد النتروجين، فإنها تُصدر في الوقت نفسه مواد هدروكربونية طيارة، وتتأكسد هذه المواد بواسطة تفاعلات يبتدئها جذر الهدروكسيل الشديد التفاعل. وبأخذ مادة هدروكربونية أليفاتية عامة مثالاً، يمكن تلخيص إحدى سلاسل أكسدتها التي يبتدئها جذر الهدروكسيل بما يلي:



$${\bullet}OH + RCH_3 \rightarrow \underset{\text{alkyl}}{R\dot{C}H_2} + H_2O \qquad (13.4)$$



$$R\dot{C}H_2 + O_2 + M \rightarrow \underset{\text{peroxyalkyl}}{RCH_2OO{\bullet}} + M \qquad (14.4)$$



$$RCH_2OO{\bullet} + NO \rightarrow \underset{\text{alkoxyl}}{RCH_2O{\bullet}} + NO_2 \qquad (15.4)$$



$$RCH_2O{\bullet} + O_2 \rightarrow \underset{\text{aldehyde}}{RCHO} + \underset{\text{hydroperoxyl}}{HOO{\bullet}} \qquad (16.4)$$



$$HOO\bullet + NO \rightarrow NO_2 + \bullet OH \quad (17.4)$$

لاحظ أن كل خطوة في السلسلة تُنتِج جذراً جديداً. ومجموع التفاعلات السابقة هو:



$$RCH_3 + 2O_2 + 2NO \rightarrow RCHO + 2NO_2 + H_2O \quad (18.4)$$

وإذا أخذنا في الحسبان أن ثاني أكسيد النتروجين هو المصدر الرئيسي لجذر الهدروكسيل المتكوِّن في الجو بالتفاعل الشامل 9.4، إضافة إلى كونه المادة الأولية للأوزون، وضمنَّاها في التفاعل 18.4، تُكتب معادلة أكسدة الهدروكربون كما يلي:



$$RCH_3 + 2O_2 + H_2O \rightarrow RCHO + 4\bullet OH \quad (19.4)$$

في هذا التفاعل الشامل، يؤدي جذر الهدروكسيل، والجذور الأخرى أيضاً، دوراً تحفيزياً (ثمة فعلاً إمكان لتوليد صاف لأجناس جذرية) ينطوي على أن مقداراً ضئيلاً من هذه الجذور يولِّد مقداراً كبيراً من الناتج. وعلى غرار ما ذكرناه في الفصل الثاني، يؤدي الهدروكسيل دوراً مركزياً في كيمياء التروبوسفير لا يمكن تجاهله.

لو لم تكن ثمة وسائل متنوعة لإزالة جذور الهدروكسيل من الجو، لاستمر تركيزه بالتزايد، ولتسارع معدل أكسدة المواد الهدروكربونية. لكن ثمة تفاعلات تعمل على إزالة الهدروكسيل، ومادتِه الأولية المتمثلة بثاني أكسيد النتروجين، وجذر الهدروبيروكسيل hydroperoxyl:



$$\bullet OH + \bullet NO_2 + M \rightarrow HNO_3 + M \quad (20.4)$$



$$2HOO\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (21.4)$$



$$\bullet OH + HOO\bullet \rightarrow H_2O + O_2 \quad (22.4)$$

تتصف نواتج هذه التفاعلات بالاستقرار نسبياً. وحمض النتريك وفوق أكسيد الهدروجين قابلان للانحلال في الماء ويُزالان من الجو بالترسُّب.

تذكَّر أيضاً أن إنتاج الهدروكسيل يتضمن خطوتين كيميائيتين ضوئيتين. لذا يؤدي الليل إلى الحد من تفاعلات تكوين الضباب الدخاني.

تفاعلات ثانوية (Secondary reactions)

ثمة تفاعلات ثانوية تحصل في نفس وقت أكسدة المواد الهدروكربونية. وكنا قد أوردنا أول اثنين منها فيما سبق:



$$NO_2 \xrightarrow{h\nu,\lambda<400\,nm} NO + O \qquad (23.4)$$



$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \qquad (24.4)$$

وتتضمن تفاعلات أخرى شديدة الأهمية الألديهيد الناتج من أكسدة المواد الهدروكربونية. باستعمال ألديهيد الخل (اسيتالديهيد) acetaldehyde مثالاً، تُعطى تلك التفاعلات بـــ[1]:



$$CH_3CHO + \bullet OH \rightarrow CH_3C\dot{O} + H_2O \qquad (25.4)$$



$$CH_3C\dot{O} + O_2 + M \rightarrow \underset{\text{acetylperoxy}}{CH_3C(O)OO\bullet} \qquad (26.4)$$



$$CH_3C(O)OO\bullet + \bullet NO_2 \rightleftharpoons \underset{\text{peroxyacetic nitric anhydride (PAN)}}{CH_3C(O)OONO_2} \qquad (27.4)$$

إن أنهيدرايد نيتريك فوق أكسيد الخل[2] (peroxyacetic nitric anhydride) والمركَّبات ذات الصلة به، أي البانات PANs، هي المركَّبات الرئيسية الموجودة في الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي التي تهيِّج العين. وتكمن أهمية هذه المواد التي تنتُج من التفاعل في أنها تعمل مخازن لأجناس أكسيد النتروجين. والبان هو جزيء مستقر

---

[1] تحدد الأقواس الموجودة في صيغ بعض الأنواع أن كلاً من الذرة ضمن القوسين والأطر التالية لها مرتبطتان بأذرة الكربون المحاذية. ويكون الأكسجين في هذه الصيغة بين قوسين مرتبطاً بذرة الكربون بواسطة أخرى مزدوجة (double bond). وبذلك تستطيع كتابة الصيغة بشكل خطي.

[2] peroxyacetic nitric anhydride هو الاسم الذي نستعمله هنا. أما الاسم المعتاد فهو نترات فوق أكسيد الخل (peroxyacetyl nitrate)، لكن هذا الاسم لا يتوافق مع مصطلحات الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية ((International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)). فباستعمال قواعد الاتحاد يجب أن يُسمى أنهيدريد فوق أكسيد الإيثان النتروجيني (ethane peroxoic nitric anhydride). أما الحل الوسط فهو الاسم الذي اعتمدناه هنا. وتؤدي مواد الكربونيل الأولية الأخرى إلى تكوين مركَّبات مشابهة. فمثلا، يتولَّد أنهيدريد البيروكسي البروبيوني النتروجيني ((peroxypropionic nitric anhydride (PPN)) من ألديهد البروبيون (propionaldehyde). وتسمى هذه الفئة الكاملة من المركبات عادة بـــ PANs.

نسبياً خاصة عند درجات الحرارة المنخفضة، ولذا يمكن أن ينتقل مسافة طويلة ضمن تيارات الهواء. وفي المواقع الدافئة والبعيدة عن المصدر، يتفكَّك البان بسيرورة معاكسة للتفاعل 27.4 ويتحرَّر ثاني أكسيد النتروجين مع إمكان توليد أوزون وجذور هدروكسيل إضافية. وهذا ما يمكِّن من استمرار ظروف الضباب الدخاني زمنياً ومكانياً.

طبيعة الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي

(The nature of photochemical smog)

يتضح من هذه السلسلة المعقدة من التفاعلات الحرارية والكيمائية الضوئية أن عدداً من المواد الكيميائية يمكن أن يوجد بتراكيز جوية مرتفعة حين تكوُّن الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي. ومن تلك المواد أكسيد النتروجين ومواد أولية هدروكربونية، إضافة إلى نواتج من قبيل الألديهيدات والمؤكسدات والأوزون والبانات. وبعضها غازات، وبعضها الآخر، وخاصة الألديهيدات يكون على شكل قطيرات سائلة معلَّقة (aerosols). وهذا هو سبب المشهد السديمي الذي نراه في أثناء حدوث الضباب الدخاني الكثيف. أما اللون المائل إلى الصفرة فينجم عن وجود ثاني أكسيد النتروجين. أما الترتيب الزمني للتفاعلات المذكورة في هذا المقطع فهو منسجم مع السلسلة المبيّنة في الشكل 2.4.

وتؤكِّد القيم الشائعة لبعض مواد الضباب الدخاني الكيميائية الموجودة في ظروف التلوُّث وعدم التلوُّث التوقُّعات الخاصة بالتراكيز العالية لبعض المواد الكيميائية (الجدول 1.4). ويبيّن الشكل 3.4 ملخصاً للتفاعلات التي ناقشناها.

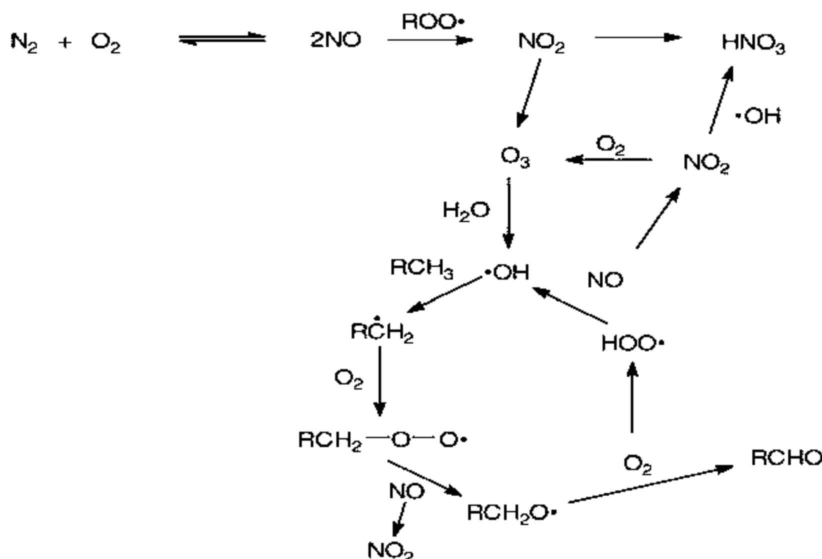
الجدول 1.4 التراكيز الجوية الشائعة لأجناس منتقاة مميِّزة للضباب الدخاني الكيميائي الضوئي(*)

الجنس	التركيز ppbv	
	مناطق ملوَّثة	مناطق غير ملوَّثة
أول أكسيد الكربون	30000–10000	200 >
ثاني أكسيد النتروجين	400–100	20 >
مواد هدروكربونية (عدا الميثان)	3000–600	300 >
أوزون	150–50	5 >
بانات (PAN_S)	250–50	5 >

(*) معظم القيم هي تقديرات قائمة على بيانات من:

Air Quality in Ontario 199l, Environment Ontario, Queen's Printer for Ontario (1992).

النقطة الرئيسية 2.4 تُبتدأ تفاعلات الأكسدة في الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي بجذر الهدروكسيل (الذي يتكوَّن في المقام الأول بسبب وجود أكسيد النتروجين في انبعاثات الاحتراق). والمواد الهدروكربونية والمركَّبات الطيارة الأخرى هي الركائز القابلة للأكسدة. وتتضمن نواتج التفاعلات التي تولِّد الضباب الدخاني مواد هدروكربونية مؤكسَدة جزئياً من قبيل أول أكسيد الكربون والألديهيدات والكيتونات وأكاسيد النتروجين المتبقية والأوزون.



الشكل 3.4: سلسلة التفاعلات الحاصلة في الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي.

المركَّبات العضوية الطيارة وأكسدتها

(Volatile organic compounds and their oxidation)

عندما ناقشنا سلسلة تفاعلات أكسدة مركَّبات عضوية غازية الطور وتوليد الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي، استعملنا مثالا للجنس الهدروكربوني مادة هدروكربونية أليفاتية مشبعة عامة. طبعاً ثمة أنواع كثيرة أخرى من المركَّبات العضوية الطيارة التي تنطلق في الغلاف الجوي من كلٍّ من المصادر الطبيعية وتلك التي من صنع البشر. وفي حالة الانبعاثات من الآليات، تطول قائمة المركَّبات وتختلف تبعاً لنوع الوقود والمحرك وظروف التشغيل. وتُعتبر المواد الهدروكربونية التي من قبيل الإيثِن ethene والإيثين ethyne والمواد الهدروكربونية الأليفاتية العليا والبنزن benzene والتولوين

toluene والزايلين xylene انبعاثات هامة في جميع الحالات تقريباً. فكل من هذه المركَّبات يمكن أن يتحرَّر بدون أن يتفاعل أو يمكن أن يخضع إلى تفاعلات أكسدة. وفي الواقع، فإن تفاعلات الألكيانات alkenes هي عموماً أسرع كثيراً من تفاعلات المواد الهدروكربونية الشائعة.

ويمكن لمستويات الغازات في الجو الناجمة عن الوقود أن تكون عالية جداً في المدن الرئيسية. فمثلاً، بيَّنت قياسات التعرُّض الشخصي للمركَّبات العضوية الطيارة في أثناء الذهاب إلى العمل على دراجة نارية في مدينة تايبي (تايوان) تراكيز عالية لعدة مواد هدروكربونية، وخاصة المركَّبات العطرية. يتضمن الجدول 2.4 عشرة مركَّبات هدروكربونية ذات التراكيز العليا في تايبي.

ويمكن للمركَّبات أن تتصف في حالتها غير المتفاعلة بخواص بيئية سامة غير مرغوب فيها. فمن المعروف أن البنزن، الذي يسبب تفاعلات وظيفية حيوية مزعجة من قبيل الدُّوار وتهيُّج الأغشية، هو مادة مسرطنة للإنسان أيضاً. يُضاف إلى ذلك أن جميع المركَّبات يمكن أن تخضع إلى الأكسدة معطية مجموعة من النواتج والتفاعلات الثانوية ذات الصلة بها.

الجدول 2.4 متوسط تركيز المواد العضوية الطيارة في جو مدينة تايبي(*)

المركَّب	التركيز الجوي $\mu g\, m^{-3}$
تولوين toluene	980
زايلين م، ب. m,p-xylene	910
زايلين o-xylene	510
بنزن benzen	370
بنزن الإيثيل ethylbenzene	310
بنزن ثلاثي الميثيل 1,3,5-trimethylbenzene	230
1- إيثيل 4-، بنزن الميثيل 1-ethyl,4methylbenzen	200
هكسان hexane	150
هبتان heptane	130
1- إيثيل 2- بنزن الميثيل 1-ethyl,2methylbenzen	120

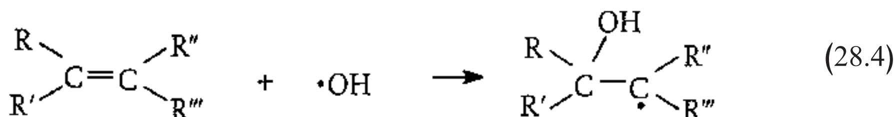
(*) أُجريت القياسات في أثناء قيام راكبي الدراجات والمشاة بتمارين تنفس (breathing zone) في ثلاثة أجزاء من المدينة يمر فيها الناس الذاهبين إلى العمل. البيانات مقتبسة من:
C. C. Chan, S-H. Lin, and G-R. Her, "Students Exposure to Volatile Organic Compounds While Commuting by Motorcycle and Bus in Taipei City," *Air Waste*, vol. 43 (1993), pp. 1231-1238.

وفيما يخص المتفاعلات الهدروكربونية المختلفة، ثمة آليتان رئيسيتان تبتدئ بها جذور الهدروكسيل الأكسدة. والآلية الأولى هي ذلك النوع الذي رأيناه في حالة المواد الهدروكربونية الأليفاتية المشبعة. وهي تبدأ عندما ينتزع هدروكسيلٌ هدروجيناً لتكوين ماء وجذر عضوي. ويمكن لتفاعل الانتزاع أن يحصل كلما كانت ثمة ذرة هدروجين متوفرة للانتزاع، لكن معدله يعتمد على قوة الرباط بين الكربون والهدروجين. إن الترتيب العام لقوة رباط الكربون والهدروجين هو كترتيب روابط الكربون الأحادي > الكربون الثنائي > الكربون الثلاثي، ولذا يكون معدل انتزاع الهدروجين بالترتيب المعاكس.

المركَّبات غير المشبعة: الألكِنات

(Unsaturated compounds- alkenes)

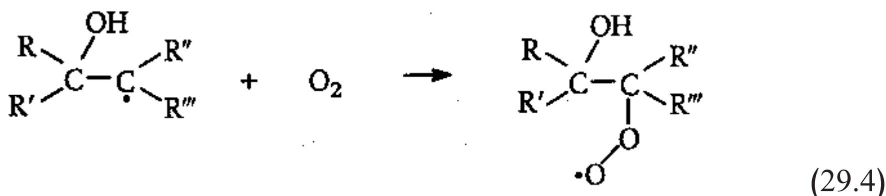
يُعبَّر عن النوع الثاني من تفاعلات الابتداء بجذر الهدروكسيل (hydroxyl radical initiation reactions) بواسطة الأوليفينات (olefins)، وفيها يُضاف هدروكسيل أليف للإلكترونات (electrophilic) إلى رابط مزدوج أو متعدد، وهي منطقة ذات كثافة إلكترونات عالية (التفاعل 28.4). وهذا التفاعل هو الذي يؤدي إلى قابلية التفاعل العالية التي تتصف بها هذه الفئة من المركَّبات:



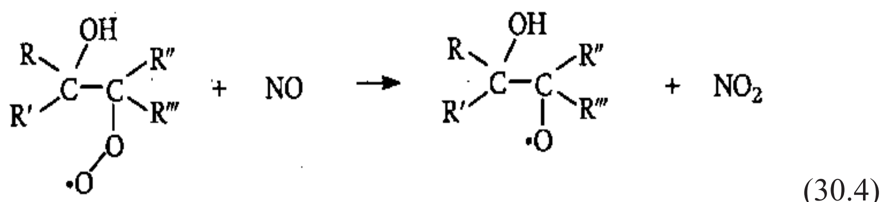
(28.4)

تلي هذه الخطوة آلية لإضافة الأكسجين الثنائي إلى الجنس الذي أُضيف إليه الهدروكسيل. ثم ينقل مركَّب بيروكسيل الهدروكسي–بيتا β-hydroxy peroxyl ذرة أكسجين إلى أكسيد النتروجين، ويخضع جذر ألكوكسيل الهدروكسي–بيتا β-hydroxyalkoxyl إلى التفكيك. وفي النهاية، ينتزع جزيء الأكسجين الثنائي ذرة الهدروجين من جذر الألكوكسيل (وهو أحد نواتج التفكيك) ليكوِّن جذر الهدروبيروكسيل (hydroperoxyl) مع كيتون (ketone). ويتفاعل الجنس $R\dot{C}(OH)R'$ مع الأكسجين (التفاعل 32.4)، وينتُج من التفاعل الكلي كيتونان اثنان. وفي الحالة العامة للألكِن

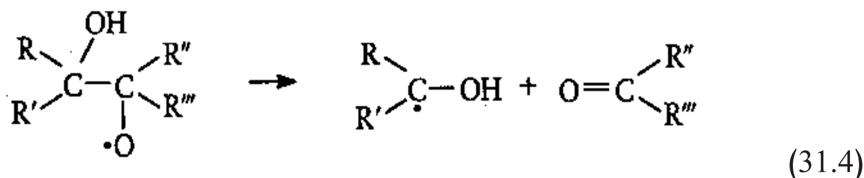
المستقيم السلسلة $(R'=R''=H)$، يكون الناتجان ألديهيدَيْن بدلاً من الكيتونين. والسيرورة الكاملة مبينة في التفاعلات 29.4 حتى 32.4 بأكثر صيغها عمومية:



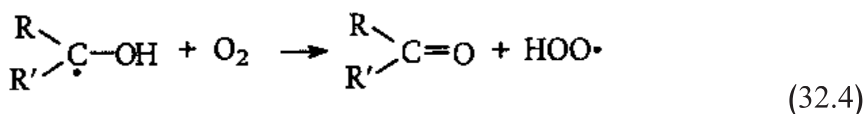
(29.4)



(30.4)



(31.4)



(32.4)

المركَّبات غير المشبعة: الألكينات (Unsaturated compounds-alkynes)

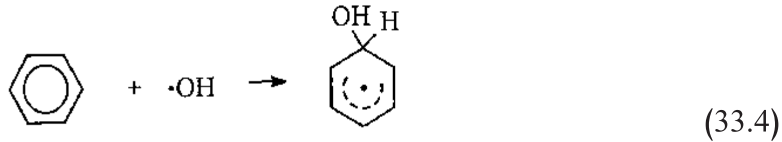
الخطوة الأولية في حالة الألكينات هي إضافة هدروكسيل أيضا، وفي هذه الحالة تكون الإضافة إلى الرابط الثلاثي الغني بالإلكترونات. وفيما يخص الأسيتيلين acetylene، وبعد مزيد من التفاعل، تكون النواتج الرئيسية الغليوكسال glyoxal $(CHO)_2$ وحمض النمل HCOOH (formic acid).

المركَّبات غير المشبعة: العطريات

(Unsaturated compounds – aromatics)

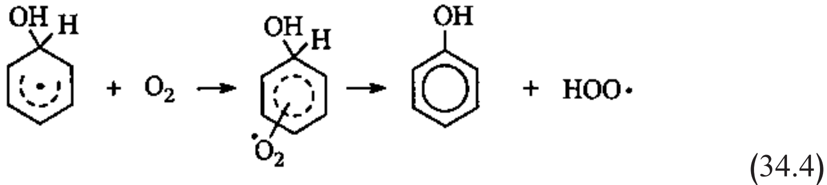
وعلى غرار المواد الهدروكربونية الأخرى، تتأكسد العطريات في تفاعلات يبتدئها جذر الهدروكسيل. عندما يُستعاض عن المركَّب العطري بالألكيل alkyl، تُنتَزع ذرة هدروجين أولا وتستمر السلسلة بنفس طريقة تفاعلات مركَّبات الألكيل الأخرى، وتكون النواتج النهائية ألديهيدات.

وتتضمن طريقة أخرى يمكن اتباعها عندما لا يكون ثمة ما يُستعاض به من الألكيل إضافة جذر هدروكسيل إلى الحلقة. و يعطى هذا التفاعل بما يلي:



(33.4)

وبالتفاعل مع أكسجين جزيئي، يُعطي الهدروكسي بنزين hydroxybenzene الفينول phenol. وعندما تكون المادة الأولية مركَّباً عطرياً مستبدلاً، يتكوَّن فينول موافق مع أنواع أخرى من النواتج:



(34.4)

وإضافة إلى هذه السلسلة، لوحظ أن قطْع حلقة المادة العطرية التي خضعت إلى تفاعل فوق الأكسدة يحصل بقدر كبير مولِّداً تنوعاً من النواتج ذات الخصائص السيئة.

إن إحدى فئات المركَّبات الهامة بيئياً هي فئة المواد الهدروكربونية العطرية المتعددة النوى المندمجة الحلقة (fused-ring polynuclear aromatic hydrocarbon PAH). وباستثناء أبسط تلك المواد، أي النفتالين naphthalene ومشتقاته، تُعتبر هذه الأجناس مستقرة تجاه الأكسدة، ولذا تُعمِّر طويلاً في الجو. وتمثل الـــ PAHs مكوِّناً مهماً لبعض المعلَّقات الجوية، وسوف نقدِّم المزيد عنها في الفصل السادس.

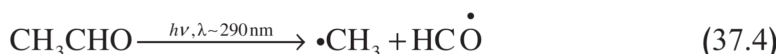
نواتج شبه نهائية للأكسدة الكيميائية الضوئية: الألديهيدات والكيتونات
(Nearly final products of photochemical oxidation –aldehydes and ketones)

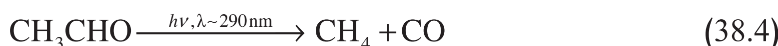
رأينا أن الألديهيدات والكيتونات هي نواتج هامة لعدة طرائق أكسدة. وهي أجناس مستقرة إلى حدّ ما، لكنها لا تخضع إلى تفاعلات تخصها ذاتها. ووفقاً لما هو مبيَّن في التفاعلات 25.4–27.4، تتمثَّل إحدى الإمكانات بتفاعل آخر يبتدئه جذر هدروكسيل، تتبعه إضافة الأكسجين الثنائي ثم التفاعل مع النتروجين الثنائي لتكوين عضو في طائفة مركَّبات البانات PANs. وتبدأ سلسلة أخرى أيضاً بالتفاعلين 25.4–26.4، ثم يُعطي جذر فوق أكسيد الخل acetylperoxy الأكسجين إلى أكسيد النتروجين بقطع رابط الكربون–كربون لتكوين جذر الميثيل وثاني أكسيد الكربون (التفاعلان 35.4–36.4):


$$CH_3C(O)OO\bullet + NO \rightarrow CH_3C(O)O\bullet + NO_2 \qquad (35.4)$$


$$CH_3C(O)O\bullet \rightarrow \bullet CH_3 + CO_2 \qquad (36.4)$$

والطريقة الهامة الثالثة لتفكيك الألديهيدات هي التفكيك الضوئي. تستطيع الألديهيدات امتصاص الأشعة فوق البنفسجية التي تزيد أطوال موجاتها على 290 نانومتراً، وهذا يؤدي إلى تفككُّها الكيميائي الضوئي. وفيما يخص ألديهيد الخل acetaldehyde، التفاعلان اللذان شوهدا هما:


$$CH_3CHO \xrightarrow{h\nu, \lambda\sim 290\,nm} \bullet CH_3 + HC\dot{O} \qquad (37.4)$$


$$CH_3CHO \xrightarrow{h\nu, \lambda\sim 290\,nm} CH_4 + CO \qquad (38.4)$$

تعيش الألديهيدات في الجو نحو 24 ساعة.

باختصار، ثمة ثلاثة تفاعلات، على الأقل، يمكن أن تستهلك الألديهيدات التي تتكوَّن في الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي هي:

- تفاعل لتكوين كيماويات البان PAN.
- تفاعل تكوين جذر الألكيل وثاني أكسيد الكربون.
- التفكيك الضوئي الذي يُعطي ألكان (alkane) وأول أكسيد الكربون.

الميثان: أكثر مادة هدروكربونية وفرة في الغلاف الجوي
(Methane-the most abundant atmospheric hydrocarbon)

تركنا مناقشة أكسدة ميثان التروبوسفير إلى النهاية. يُشتق الميثان من عدة مصادر، وتركيزه في جو الأرض الذي يساوي 1.8 ppmv، أعلى من تراكيز جميع المواد الهدروكربونية الأخرى. والحالة الشائعة في معظم الأمكنة هي أن تراكيز المواد الهدروكربونية ذات أكبر الكتل المولية، والأجناس المؤكسَدة جزئياً، أقل من ذلك بكثير. إلا أن ثمة حالات في مناطق المدن يمكن أن تصل فيها نسب مزج المواد الهدروكربونية غير الميثان إلى قيم كبيرة تساوي 5-10 ppmv C نتيجة للانبعاثات من السيارات وغيرها[3]. ووفقاً لما ذكرناه، تأتي هذه المركَّبات في المدن على الأغلب من الوقود غير المحترق المستخلص من النفط.

المثال 1.4 **وحدات تركيز الغازات الهدروكربونية**

وُجد أن تركيز البنزن في مخبر غير مهوًّى يساوي $220\,\mu g\,m^{-3}$. احسب نسبة مزج البنزن مقدَّرة بـــ ppbv و ppbv C. ما هو مغزى التعبير عن النتيجة بـــ ppbv C؟

بافتراض أن المتر المكعب الواحد من الهواء يحتوي على 40.9 مول من الغاز عند P° و $25^\circ C$، فإن التركيز $220\,\mu g\,m^{-3}$ يكافئ $220/78.1 = 2.82\,\mu mol\,m^{-3}$. لذا تساوي نسبة مزج البنزن:

$$6.89\times10^{-8}\times10^{9} = 69\,ppbv(benzene)$$

ونظراً إلى أن البنزن يحتوي على ست ذرات كربون، تساوي نسبة المزج بدلالة

---

[3] حين اعتبار المواد الهدروكربونية غير الميثان على أنها مجموعة، من المفيد التعبير عن نسبة المزج بـــ ppbv C. ويتحقَّق ذلك بضرب نسبة المزج العادية (ppbv) لمركَّب ما بعدد ذرات الكربون فيه. لذا يكون الإيثان الذي تساوي نسبة مزجه 1 ppbv مكافئاً بمحتواه الكربوني لميثان نسبة مزجه تساوي 2 ppbv . وبغية تحويل تراكيز المواد الهدروكربونية غير الميثان المعطاة بواحدات من قبيل $\mu g\,m^{-3}$ إلى نسب مزج مقدَّرة بـــ ppbv C، يُحسب عدد مكرومولات الكربون بقسمة الكتلة (μg) على 14، أي المكافئ لكتلة مجموعة الميثيلين (methylene).

الكربون نفسه $6\times69=414\,\text{ppbv C}$.

أما مغزى استعمال نسب مزج بدلالة الكربون فهو أن مركَّب الهدروكربون الذي يحتوي على n ذرة كربون يمكن أن يمر بسلسلة تفاعلات من قبل تلك المعطاة بالتفاعلات 17.4−13.4 n مرة.

تأتي مواد الجو الهدروكربونية في المناطق الريفية من انبعاثات التربينات terpenes والمركَّبات العضوية الطيارة حيثما وُجِدت أشجار، وخاصة في المناطق الكثيفة الغابات. ويساوي التركيز الكلي لهذه المواد باستثناء الميثان عادة نحو 20-10 ppbv C، وهذا مستوى أصغر بمرتبَتَيْ كِبَر من مستوى الميثان.

ثمة عدة مصادر طبيعية وصنعية للميثان. فهو ينطلق حين استخراج وإنتاج ونقل الغاز الطبيعي الذي يتكوَّن بمعظمه من الميثان. ويتولَّد أيضاً بتفاعلات حيوية في التربة المغمورة بالماء ومنها المستنقعات وحقول الأرُز، وفي مِكبَّات النفايات. سوف نصف الطرائق التي يحصل بها ذلك فيما بعد حينما ننظر في الظروف التي يمكن فيها للمتعضيات المكروية أن تكون عوامل تفكيك للمادة العضوية. والميثان غاز احتباس حراري أيضاً، ودوره في امتصاص الأشعة تحت الحمراء، مبيَّن في الفصل الثامن.

إن جميع المواد الهدروكربونية عُرضة للأكسدة بواسطة سلاسل يبتدئها جذر الهدروكسيل، لكن معدل الأكسدة يعتمد على الجنس الكيميائي المعني. ومعدل تفاعل أكسدة الميثان أبطأ كثيراً من ذاك الخاص بالمواد الهدروكربونية الأخرى، وهذا ما يجعل عمره في الجو نحو 10 سنوات. لذا يوفِّر وجود الميثان مادة تخضع إلى سلسلة بطيئة مستمرة من تفاعلات الأكسدة، لكن الانبعاثات المحلية للمواد الهدروكربونية الأخرى يمكن أن تؤثِّر كثيراً في الدورة اليومية لأكسدته. أما على المستوى الواسع النطاق، فتذكَّر أن الميثان هو أحد المستهلكَيْن الرئيسيين لجذر الهدروكسيل.

التفاعلات التي تتضمن الميثان هي:



$$CH_4 + \bullet OH \rightarrow \bullet CH_3 + H_2O \qquad (39.4)$$



$$\bullet CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3OO\bullet \quad (40.4)$$

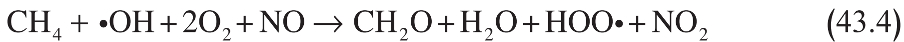


$$CH_3OO\bullet + NO \rightarrow CH_3O\bullet + NO_2 \quad (41.4)$$



$$CH_3O\bullet + O_2 \rightarrow CH_2O + HOO\bullet \quad (42.4)$$

حتى هذه النقطة، أنتَجت أكسدة الميثان فورمالديهيد (formaldehyde)، ومجموع التفاعلات هو:



$$CH_4 + \bullet OH + 2O_2 + NO \rightarrow CH_2O + H_2O + HOO\bullet + NO_2 \quad (43.4)$$

ويدخل الفورمالديهيد في تفاعلات إضافية، أهمها التفكيك الضوئي:



$$CH_2O \xrightarrow{h\nu, \lambda<330nm} HC\dot{O} + \bullet H \quad (44.4)$$



$$HC\dot{O} + O_2 \rightarrow HOO\bullet + CO \quad (45.4)$$

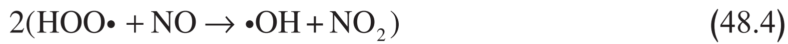


$$CO + \bullet OH \rightarrow CO_2 + \bullet H \quad (46.4)$$

ثم يخضع جذراً الهدروجين والهدروبيروكسيل إلى التفاعلين التاليين:



$$2(\bullet H + O_2 \rightarrow HOO\bullet) \quad (47.4)$$



$$2(HOO\bullet + NO \rightarrow \bullet OH + NO_2) \quad (48.4)$$

والتفاعل الصافي المكافئ لمجموع تلك التفاعلات هو:



$$CH_4 + 5O_2 + 2H_2O \rightarrow 2HOO\bullet + 6\bullet OH + CO_2 \quad (49.4)$$

لذا تُعطي أكسدة الميثان في النهاية ثاني أكسيد الكربون بوصفه مركَّب كربون نهائياً مستقراً. ويُبتَدأ التفاعل بجذر الهدروكسيل، وتتولَّد في أثناء التفاعلات جذور أخرى. من الواضح أن هذه التفاعلات ذاتية الديمومة، إلا أن ثمة سيرورات إنهاء متنوعة تُبقيها متوازنة.

المثال 2.4 **معدلات تفاعل أكسدة المواد الهدروكربونية**

توجد في الغلاف الجوي لإحدى المدن التراكيز التالية: نسبة مزج الميثان هي النسبة المعتادة وتساوي ppmv 1.8. وهي تكافئ تركيزاً مقداره 4.9×10^{13} molecules cm^{-3}. ويساوي تركيز إحدى المواد الهدروكربونية العليا، أي الهكسان، $100\,\mu g\,m^{-3}$، وهذا يكافئ 7.0×10^{11} molecules cm^{-3}. أما تركيز جذر الهدروكسيل فيساوي 2.0×10^{6} molecules cm^{-3}. ويساوي ثابت معدل تفاعل المرتبة الثانية بين الهدروكسيل والميثان $8.36\times10^{-15}\ cm^3\ molecule^{-1}\ s^{-1}$، ويساوي ثابت معدل تفاعل المرتبة الثانية بين الهدروكسيل والهكسان $5.61\times10^{-12}\ cm^3\ molecule^{-1}\ s^{-1}$ (انظر المرجع 1 المذكور في نهاية الفصل).

باستعمال البيانات الجوية وثابتي التفاعل ومعادلة المعدل الآني لاختفاء المادة الهدروكربونية، تُعطى المعدات بـــ:

$$\text{Rate}_{\text{hydrocarbon}} = k_2[\bullet\text{OH}][\text{hydrocarbon}]$$

$$\text{Rate}_{\text{methane}} = 8.36\times10^{-15}\ \text{cm}^3\ \text{molecule}^{-1}\ \text{s}^{-1} \times 2.0\times10^{6}\ \text{molecules cm}^{-3} \times 4.9\times10^{13}\ \text{molecules cm}^{-3}$$

$$\text{Rate}_{\text{methane}} = 8.2\times10^{5}\ \text{molecules cm}^{-3}\text{s}^{-1}$$

وعلى غرار ذلك:

$$\text{Rate}_{\text{hexane}} = 7.8\times10^{6}\ \text{molecules cm}^{-3}\text{s}^{-1}$$

لاحظ أن هذه قيم آنية، وقد افتُرض فيها تركيز الحالة الثابتة لجذر الهدروكسيل (التي تنطوي على تركيبه العالي السرعة). في هذه الظروف، يُعتبر الهكسان أكثر أهمية للهدروكسيل من الميثان، مع أن تركيزه أقل بمرتبتَيْ كِبَر. وسبب ذلك هو أن معدل تفاعل الهكسان أعلى كثيراً. لكن في الغلاف الجوي غير الملوَّث، حيث يكون تركيز الهكسان أقل بعدة مراتب كِبَر من تركيزه في المدن، يكون إسهامه في تدمير جذر الهدروكسيل مهملاً مقارنةً بمفعول الميثان.

مبادئ عامة لوصف أكسدة المركَّبات العضوية الطيارة

لاحظنا في هذا العرض لتفاعلات المركَّبات العضوية الطيارة التي يبتدئها الهدروكسيل عدداً من الخطوات العامة الهامة:

1. يبدأ التفاعل إما بانتزاع الهدروجين أو إضافة الهدروكسيل.
2. يُضيف الجذر الناتج في الخطوة الأولى جزيءَ أكسجين ليكوِّن جنسَ بيروكسيل، وفي حالة المركَّبات العطرية ينتزع الأكسجين الثنائي الهدروجين.
3. ينقل جنس البيروكسيل ذرة أكسجين إلى جزيء أكسيد النتروجين.
4. يفقد الآن الجزيء الناتج ذرة هدروجين لمصلحة جزيء أكسجين آخر، أو ينشطر إلى جنسين أصغر. وفي كلتا الحالتين، تتكوَّن ألديهيدات (أو كيتونات في بعض الأحيان). والناتج الآخر هو جذر الهدروبيروكسيل.
5. تتفاعل الألديهيدات مع ثاني أكسيد النتروجين لتكوين البانات PANs، وتخضع إلى مزيد من الأكسدة المُبتدَأة بالهدروكسيل، أو تخضع إلى التفكُّك الكيميائي الضوئي.
6. تخضع نواتج التفكيك مرة أخرى إلى سلسلة متكررة من خطوات الأكسدة، والناتجان المستقران النهائيان هما ثاني أكسيد الكربون والماء.

7. تمثِّل التفاعلات المذكورة في هذا المقطع ملخصاً لتفاعلات أكثر أهمية تحصل في التروبوسفير. فالحالة شديدة التعقيد، وثمة سيرورات أخرى تحصل فيه. أما أولئك الذين يُنمذجون ما يحصل في البيئة الملوَّثة، فعليهم أن يأخذوا في الحسبان مئات من التفاعلات المتزامنة، وقياس ثوابت المعدَّلات وتقدير التراكيز. وثمة افتراضات في كل خطوة، لأن التغيرات المناخية الطبيعية تجعل الحسابات الكمية أشد صعوبة.

النقطة الرئيسية 3.4 ثمة مصادر متنوعة لكثير من المواد الهدروكربونية التي تنطلق إلى الجو. ويؤدي جذر الهدروكسيل دوراً رئيسياً في أكسدة هذه المركَّبات. أما ناتج الأكسدة النهائي فهو ثاني أكسيد الكربون، إلا أن كثيراً من الأجناس الوسيطة يعيش طويلاً وينتشر في أماكن مختلفة من الجو.

3.4 غازات العادم التي تُطرَح من محركات الاحتراق الداخلي

(Exhaust gases from combustion engine)

أشرنا سابقاً إلى أن المصدر الرئيسي للمواد الكيميائية العضوية، وغيرها من ملوِّثات الجو الصنعية، هي الآليات بمختلف أنواعها. ففي كثير من البلدان، وخاصة في أستراليا واليابان ودول في أوروبا وشمال أمريكا، تُستعمل في الآليات محركات احتراق داخلي رباعية الأشواط تعمل بمشتقات النفط. ويشيع استعمال محركات الديزل في الآليات الكبيرة، ومنها الحافلات والشاحنات وقاطرات القطارات والسفن، وفي بعض محطات توليد الكهرباء، ومن أمثلتها تلك المستعملة في المناجم. أما المحركات الثنائية الشوط التي تعمل بمشتقات النفط أيضاً فهي أقل استعمالاً في الآليات الكبيرة، لكنها تمثِّل وسائل هامة لتشغيل مناشير السلسلة وقصَّاصات العشب والدراجات النارية ومحركات القوارب.

وفي الدول منخفضة الدخل، ثمة نسبة صغيرة من السيارات التي تعمل بالبنزين، في حين أن منظومات النقل العام المتطورة، ومنها الحافلات والقطارات التي تعمل بالديزل، تُعتبر على درجة عالية من الأهمية. وتشيع فيها أيضاً الدراجات النارية

والعربات الثنائية العجلات ومثيلاتها، وهي جميعاً مزوَّدة بمحركات ثنائية الشوط. ففي شنغهاي بالصين مثلاً، يُقدَّر أن ثمة نحو 650 000 دراجة تعمل من دون وجود رقابة ذات شأن على الملوِّثات المنبعثة منها.

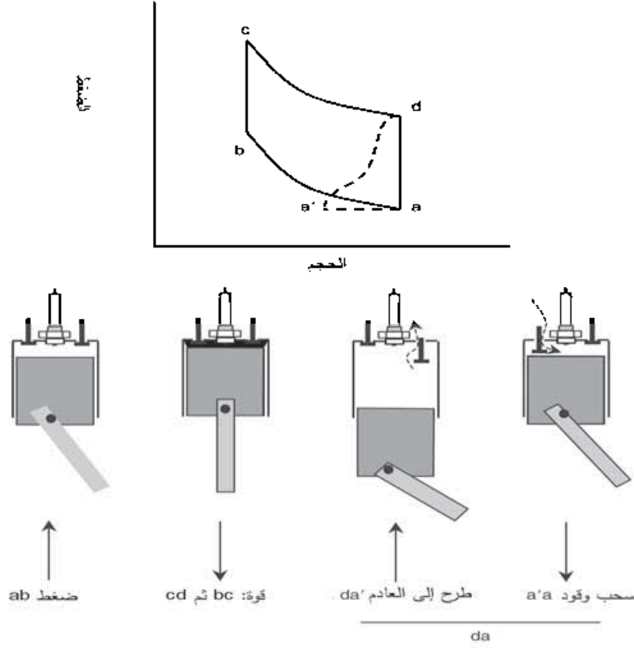
تعتمد طبيعة الانبعاثات من المحركات ومقاديرها على أنواع تلك المحركات وعلى الوقود المستعمل فيها. إلا أنه من الصعب من الناحية الكمية مقارنة الانبعاثات من أنواع المحركات المختلفة. فأحجام الآليات التي تُستعمل فيها أنواع المحركات المختلفة مختلفة عادة. وتوجد في بعض المحركات محفزات تفاعل تزيل جزءاً من الغازات السيئة بكفاءة قبل ذهابها إلى العادم. يُضاف إلى ذلك أن الآليات تعمل في الواقع ضمن ظروف بعيدة جداً عن المثالية. لذا لا تُعتبر البيانات التي تُحصَّل في المختبر باستعمال أحمال معرَّفة ومحركات جيدة الضبط مؤشرات صحيحة إلى الحالات الحقيقية الموجودة في الشارع. فيما يلي سوف نعاين باقتضاب طبيعة الانبعاثات الصادرة عن أنواع المحركات الثلاثة.

محركات البنزين رباعية الشوط: محركات معظم السيارات

(Gasoline – powered four – stroke engines – the power source for most cars)

تصف دورة أوتُّو Otto cycle (الشكل 4.4) سلسلة الأحداث التي تحصل في محرك رباعي الأشواط يعمل بالبنزين. تشابه هذه الدورة دورة كارنو Carnot الشهيرة، لكنها لا تماثلها.

تمثِّل الوضعية a على مخطط الضغط والحجم حالة أسطوانة المحرك في أدنى شوط سحب الوقود. وعندما ترتفع الأسطوانة بسرعة، ينضغط مزيج الوقود والمؤكسد مولِّداً حرارة. ونتيجة لعدم وجود وقت كاف لمبادلة الحرارة، تُعتبر هذه السيرورة حافظة للحرارة (كظومة)، أي لا تدخل إلى المنظومة حرارة أو تغادرها. وهذا ممثَّل بالخط ab. وفي الوضعية b، تُشعِل شرارة مزيج الوقود فيحصل احتراق آني تقريباً لمحتوى الأسطوانة. وفي هذه المدة القصيرة التي تسبق حركة الأسطوانة، يحصل ارتفاع إضافي في درجة الحرارة عند حجم ثابت وفقاً للخط bc. ونتيجة للاحتراق الانفجاري، بعد مدة وجيزة، تتحرك الأسطوانة إلى الأسفل في شوط القوة. وهنا أيضاً ليس ثمة سوى مبادلة ضئيلة للحرارة، وتتمثَّل السيرورة حينئذ بالمنحني cd.



الشكل 4.4 دورة أوتُّو. وصف سلسلة الخطوات معطى ضمن النص.

عند هذه النقطة، يُفتح صمام العادم ويُطرح الغاز الحار (المسار 'da)، ويتبع ذلك سحب لغازات باردة جديدة (المسار a'a). تُمثَّل هذه السلسلة المعقدة من العمليات بصيغة مبسَّطة بالخط da. ثم تتكرر الدورة.

يُعطى مردود محرك أوتُّو بالعلاقة:

$$\frac{W_{\text{cycle}}}{Q_{\text{bc}}} = 1 - \frac{T_{\text{d}}}{T_{\text{c}}} = 1 - \left(\frac{V_{\text{c}}}{V_{\text{d}}}\right)^{R/C_v} \tag{50.4}$$

في هذه العلاقة، W_{cycle} هو العمل الذي يُنتِجه المحرك، و Q_{bc} هي الحرارة المتولِّدة في الأسطوانة في أثناء الاحتراق. والنسبة المعطاة في الطرف الأيسر من المعادلة تُعطي المردود الترموديناميكي للمحرك. و R هو ثابت الغاز، و C_v هي السعة الحرارية للغاز عند حجم ثابت. و T_{c} و T_{d} هما درجتا حرارة الغاز عند بداية ونهاية شوط القوة، و V_{c} و V_{d} هما الحجمان الموافقان لبداية ذلك الشوط ونهايته. ونسبة الحجم عندما تكون الاسطوانة في الأسفل إلى الحجم عندما تكون في الأعلى تساوي نسبة الضغط:

نسبة الضغط

$$\frac{V_c}{V_d} = r_c$$

$$\frac{W_{cycle}}{Q_{bc}} = 1 - \left(\frac{1}{r_c}\right)^{R/C_v} \qquad (51.4)$$

إن ثمة مغزى بيئياً لهذه الحسابات الترموديناميكية. يمكن أن نرى من المعادلة 51.4 أن مردود الوقود الجيد، أي القيمة الكبيرة لـــ W_{cycle}/Q_{bc}، في محرك الاحتراق الداخلي يتطلب محركاً مصمماً بحيث يتصف بنسبة ضغط عالية r_c. إلا أن نسب الضغط العالية تؤدي إلى طقطقة المحرك[4] التي يجب التخلص منها بإحدى طريقتين.

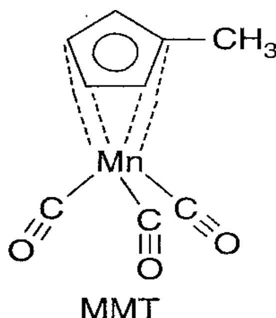
الطريقة الأولى هي زيادة رقم أوكتان البنزين. تنزع المواد الهدروكربونية الخطية السلسلة إلى إحداث طقطقة عند نسب ضغط منخفضة نسبياً، في حين أن المواد الهدروكربونية العطرية والمتفرعة السلسلة تحترق بهدوء حتى عند نسب ضغط عالية إلى حد ما. لذا ابتُكر سُلَّم تجريبي، اعتماداً على مزيج من كثير جزيئات الهبتان *n*-heptane وبنتان ثلاثي الميثيل2،2،4 2,2,4trimethylpentane (الإيزوأوكتان isooctane)، تُرسم فيه نسبة الضغط الموافقة لحدوث مستوى معين من الطقطقة بدلالة النسبة المئوية للإيزوأوكتان في المزيج. فرقم الأوكتان 87 يوافق نسبة إيزوأوكتان إلى كثير جزيئات الهبتان تساوي 13:87. والعينة الفعلية من البنزين هي مزيج من طيف واسع من المواد الهدروكربونية، وإذا كان رقم أوكتانها مساوياً 87، فإن ذلك يعني أنها تسلك سلوك مزيجٍ له التركيب المذكور. وتوافق أرقام الأوكتان التي هي أكبر مزائج جزيئات عطرية غنية بالأكسجين ذات سلاسل أكثر تفرعاً. وتزداد أرقام الأوكتان بتضمين أجناس تحتوي على الأكسجين من قبيل الإيثانول أو إثر ثلاثي بوتيل الميثيل methyl tertiary butyl ether MTBE في مزيج البنزين. إلا أن إنتاج هذه المركَّبات غالٍ نسبياً.

و**الطريقة الثانية** لزيادة رقم أوكتان البنزين بنجاح هي إضافة مقدار صغير من مادة ملائمة إلى الوقود.

[4] الطقطقة هي ظاهرة يحصل فيها اشتعال مبكِّر في الأسطوانة مؤدياً إلى إصدار أصوات طرْق ونمط عمل ضار بالمحرك. وتعتمد هذه الظاهرة على تصميم المحرك وعلى نوع الوقود.

ومن أمثلة هذه المادة رصاص رباعي الإيثيل $(C_2H_5)_4Pb$ tetraethyle lead .
إن إضافة هذه المادة، بمعدل يساوي نحو $1\,g\,L^{-1}$ إلى البنزين، تُحسِّن كثيراً خواص منع الطقطقة بزيادة رقم أوكتان الوقود، وقد استُعملت على نطاق واسع حتى عهد قريب لتحسين أداء المحركات. فالرصاص المضاف يتفاعل مع المركَّبات المعالجة بالهالوجين (التي تُضاف إلى الوقود أيضاً) لتكوين هاليدات رصاص (lead halides) متنوعة على درجة من التطاير كافية لانبعاثها ضمن نواتج الاحتراق الغازية وتكاثفها في الجو المحيط لتكوِّن هباباً يترسَّب على الخضراوات والتربة والماء. لذا فإن التشريعات في كثير من الدول تفرض عدم استعمال رصاص رباعي الإيثيل لهذا الغرض. إلا أن الدول المنخفضة الدخل ليست جميعها قادرة على إصدار تشريعات من هذا القبيل، ولذا يستمر انبعاث الرصاص من السيارات فيها. ففي نيجيريا، وهي دولة تمتلك موارد نفطية كبرى عالية الجودة، كانت مواصفات رصاص رباعي الإيثيل في عام 1990 في البنزين تساوي $0.74\,g\,L^{-1}$. لقد كانت نيجيريا في عام 1985 تستهلك 20 مليون ليتر من البنزين يومياً، وهذا يكافئ طرح 5400 طن من تلك المادة في كافة أنحاء البلاد، وخاصة في المناطق القريبة من الحركة المرورية. ومعدلات توضُّع تلك المادة عالية بالقرب من مدن من قبيل لاغوس، حيث يوجد أكثر من مليون آلية وتنخفض سرعة السيارات الوسطى في أثناء ساعة الازدحام إلى 10 كيلو متر في الساعة. وتحصل تراكيز زائدة لأول أكسيد الكربون والضباب الدخاني الكثيف على نحو متكرر في تلك المدينة أيضاً.

لكنْ فيما بعد جرى تطوير مركَّبات أخرى لإضافتها إلى البنزين. وأصبح ثلاثي كربونيل منغنيز خماسي دينيل الميثيل الدوري Methylryclopentadienyl manganese tricarbonyl $CH_3(C_5H_4)Mn(CO)_3$ المعروف بالـ MMT، متوفراً ويُضاف بنسبة تساوي $0.1\,g\,L^{-1}$ إلى البنزين.



يتصف الــ MMT بأنه سام، إلا أنه يحترق كلياً في المحرك، والنواتج الوحيدة الهامة المنبعثة بسببه هي Mn_3O_4 وأكاسيد المنغنيز الأخرى. يُعتبر المنغنيز مغذِّياً أساسياً للنباتات والحيوانات، لكن الجرعات الكبيرة منه سامة وتؤدي إلى اضطرابات عصبية. إلا أنه يُدَّعى أن النواتج الصلبة المنبعثة من الوقود لا تُزيد كثيراً من مقدار المنغنيز الذي تتناوله النباتات والحيوانات في الحالات العادية.

من الواضح أن ثمة حلولاً تقنية راسخة لمسألة تقييم الأوكتان ونسبة الضغط والمردود، إلا أن المشكلة ما زالت قائمة لأسباب اقتصادية. يُضاف إلى ذلك أن الحلول التقنية لانبعاث أول أكسيد الكربون والكيماويات المولِّدة للضباب الدخاني هي حلول جزئية. لذا يجري السعي نحو تقانات أعلى كفاءة ومقدرة على إزالة أول أكسيد الكربون وأكسيد النتروجين والمواد الهدروكربونية غير المحترقة من الغازات المطروحة.

احتراق الوقود والبنزين المعدَّل: مضافات مؤكسِجة

(Fuel combustion and reformulated gasolines-Oxgenating additives)

يوصف الاحتراق الكامل للأوكتان بالصيغة العامة البسيطة التالية:



$$C_8H_{18} + 12.5O_2 \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O \qquad (52.4)$$

وفيما يخص هذه المادة الهدروكربونية المشبعة وغيرها، تساوي نسبة أمثال تفاعل الأكسجين إلى أمثال تفاعل الوقود (على أساس كتلي) نحو 1:5.3، وهذه نسبة توافق نسبة هواء إلى وقود تساوي 1:17. وفي حالة عدم كفاية الأكسجين، يحصل احتراق غير تام وتتضمن نواتج التفاعل أول أكسيد الكربون ومجموعة من المواد الهدروكربونية المتفاعلة جزئياً أو غير المتفاعلة. ومن المعروف أن أول أكسيد الكربون يمنع تحميل الأكسجين على الهيموغلوبين، لذا وضعت بعض السلطات التشريعية قيوداً صارمة على مستوياته العظمى المسموح بها، التي تساوي في الغلاف الجوي نحو 10-30 ppmv. أما المواد الهدروكربونية المتفاعلة جزئياً أو غير المتفاعلة فهي تمثِّل وفقاً لما رأينا مواد أولية لسلسلة تفاعلات تكوين الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي. تجب الإشارة أيضاً إلى أن ثمة انبعاثات لمواد هدروكربونية تحصل على شكل ضياعات

بالتبخر من خزانات وقود ومُكربِنات السيارات. وتكون تلك الانبعاثات كثيفة، خاصة عندما تكون درجة حرارة الجو المحيط عالية.

تُعدُّ المركَّبات المؤكسِجة التي تضاف إلى الوقود الهدروكربوني إحدى وسائل تحقيق احتراق أكثر اكتمالاً. وهذا يقودنا إلى موضوع الوقود المعدَّل. وُصفت المركّبات المؤكسِجة آنفاً بأنها قادرة على زيادة رقم أوكتان مزيج الوقود. يُضاف إلى ذلك أنه نظراً إلى كون تلك المركَّبات والميثانول methanol والإيثانول ethanol وإيثر ثلاثي بوتيل الميثيل (الـــ MTBE) وسائل تزويد بالأكسجين، فإنها تتصف أيضاً بالمقدرة على تقليص انبعاثات أول أكسيد الكربون في أثناء احتراق الوقود. وهذا هو سبب وضع التشريعات في الولايات المتحدة (قانون الهواء النظيف لعام 1990) وفي غيرها من الدول. ففي الحالة الأمريكية، تقتضي التشريعات استعمال بنزين معدَّل غني بالأوكسجين على مدار السنة في تسع مناطق رئيسية مزدحمة واسعة تعاني مشاكل الهواء الشديد التلوُّث. تلك المناطق هي: كونِّكتيكات الكبرى ومدينة نيويورك وفيلادلفيا وبالتيمور وشيكاغو وميلواكي وهيوستن ولوس آنجلز وسان دياغو. أما المناطق الأخرى فتخضع إلى قيود أقل صرامة. وإحدى الصيغ التي يُنصح بها لتحقيق متطلبات القانون هي إضافة 10% من الإيثانول إلى الوقود.

وفي حين أن الإيثانول يُسهم في التحسينات من حيث انبعاثات أول أكسيد الكربون، فإنه يزيد أيضاً تطاير الوقود بنحو 7 kPa، وهذا هو ضغط بخار رايد Reid vapour pressure RVP الذي يقاس عند درجة حرارة تساوي 34.4°C، أو 100°F. ويخالف التطاير المتزايد بنوداً أخرى من قانون الهواء النظيف الذي يقتضي تخفيض التطاير من 62 kPa في البنزين العادي إلى 56 kPa في المدن الشمالية و 50 kPa في الجنوب. وقد وُضعت هذه التشريعات لأن تطاير الوقود يمثِّل مصدراً رئيسياً لانبعاث المركَّبات العضوية الطيارة التي تُعتبر مع أول أكسيد الكربون عوامل أساسية في تلوُّث الهواء. لذا تقتضي التشريعات الملائمة تقييم عوامل انبعاث أول أكسيد الكربون والمركَّبات العطرية الطيارة. وعلى غرار ما في كثير من الحالات الأخرى، يفتح حل بسيط لمسألة معيّنة مجموعة من المسائل الأخرى ذات الصلة بها. فبغضّ النظر عن تعقيدات التلوُّث المحلي في المدن، يجب تحرِّي مفاعيل تخصيص مساحات كبيرة من

الأراضي الزراعية الرئيسية للإنتاج المستمر للذرة بواسطة الزراعة العالية الكثافة. فالذرة هي المادة الأولية الرئيسية لإنتاج الإيثانول، ويعتمد إنتاجها بكميات كبيرة على الاستعمال الكثيف للأسمدة الصنعية التي يعتمد صنعها على الوقود الأحفوري وعلى مواد أولية أخرى. وتمثِّل العواقب البيئية لإنتاج واستعمال تلك الكيماويات عاملاً آخر يجب تضمينه في أي حسابات لمشاكل وفوائد طرائق تعديل البنزين. ثمة مقارنة للانبعاثات من البنزين العادي والمعدَّل في المرجع:

Environmental Science and Technology, vol. 26, no. 6 (1992), p. 206.

دراسة حالة: موازنة الطاقة حين استعمال الذُرَة مصدراً للوقود

(Case study-an energy budget when using corn as a source of fuel)

تُعتبر الذُرَة جنساً جيداً لإنتاج الكحول على وجه الخصوص. وتتضمن هذه السيرورة خطوتين:

- التخمير ضمن ظروف تعزِّز التفاعلات التي تقوم بها المتعضيات المكروية
- التقطير لفصل الكحول عن عوالق المزيج.

يمكن تمثيل تفاعل التخمير بأبسط صيغه بما يلي:



$$3\{CH_2O\} \rightarrow C_2H_5OH + CO_2$$

استُعملت الصيغة $\{CH_2O\}$ بوصفها صيغة بسيطة تُعطي نسباً ذرية تقريبية للعناصر الرئيسية في الكتلة الحيوية (انظر الفصل الثاني عشر).

تتضمن نواتج التخمير الثانوية فضلات العصر التي يمكن أن تُستعمل علفاً للحيوانات. ويُستعمل راسب التقطير مادة أولية لتحضير كيماويات مفيدة متنوعة، ويُستعمل أحياناً علفاً للحيوانات أو محسِّناً التربة.

يُمكن نسْب طاقة إلى كلٍّ من تلك النواتج، برغم أن الإيثانول وحده هو الذي سوف يُستعمل وقوداً. وتوضِّح مجموعة البيانات التالية فوائد الطاقة الناتجة من زراعة الذُرة بغرض إنتاج الإيثانول.

الطاقة التي يُعطيها كل ليتر من الوقود المُنتَج:

طاقة وقود الإيثانول	19.0×10^6 J
طاقة النواتج الإضافية	8.2×10^6 J
الطاقة الكلية	27.2×10^6 J

وبطريقة مشابهة، تحتاج جميع العمليات اللازمة لتكوين المنتَج إلى طاقة، ومنها الطاقة المقترنة بمواد الدخل الكيميائية المستعملة في زراعة الذُرة، وبالآليات والنقل..إلخ. وثمة أيضاً طاقات الدخل المقترنة بسيرورتي التخمير والتقطير الصناعيتين.

طاقة الدخل لكل ليتر من الوقود المُنتَج:

إنتاج الذُرة	5.4×10^6 J
معالجة	9.1×10^6 J
الطاقة الكلية	14.5×10^6 J

باستعمال واحدة الميغا جول MJ، أي $10^6\times$J:

ربح الطاقة الكلي يساوي: $((27.2-14.5)/14.5)\times100=87\%$

ربح طاقة الوقود: $((19.0-14.5)/14.5)\times100=31\%$

من الواضح أن ثمة حاجة إلى مقدار كبير نسبياً من طاقة الدخل، معظمه متضمَّن في وقود الإنتاج والمعالجة، لتحقيق ربح مقداره 31% في طاقة الوقود. طبعاً، سوف يكون المردود أكبر إذا احتسبنا الطاقة الموجودة في النواتج الثانوية أيضاً.

سؤال فرمي

ما مقدار مساحة الأرض اللازمة لتوفير وقود لمحرك سيارة صُمِّم للعمل بالإيثانول الصافي مدة عام كامل؟

إيثر ثلاثي بوتيل الميثيل: عامل صنعي مؤكسَج

(Methyl tertiary butyl ether (MTBE)- a synthetic oxygenating agent

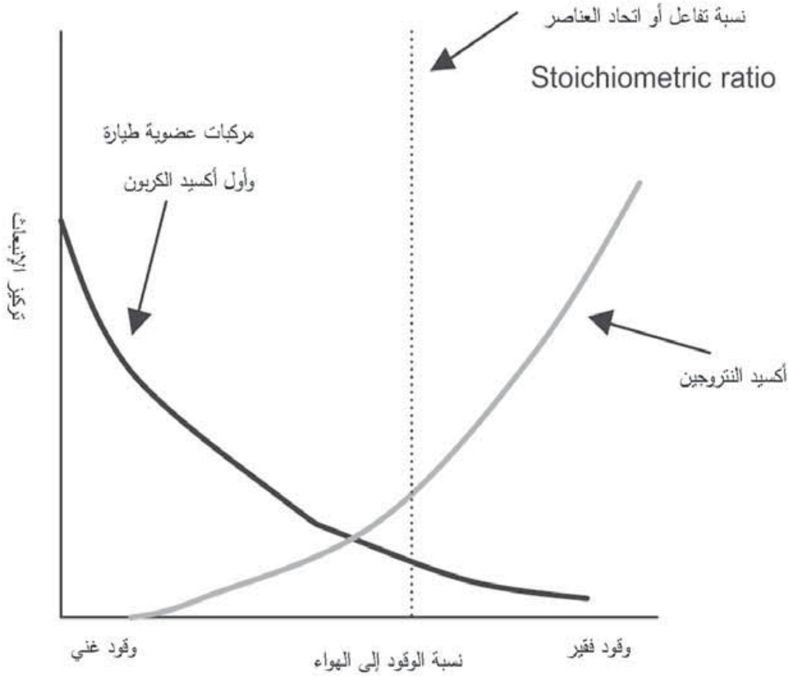
والمركَّب الثاني الواسع الاستعمال في الإشباع بالأكسجين هو إيثر ثلاثي بوتيل الميثيل MTBE. وخلافا للإيثانول الذي يُشتق من كتلة حيوية، يُشتَق هذا المركَّب الصنعي من خامات نفطية. لذا تنشأ مشكلات بيئية أخرى غير تلك المقترنة بالزراعة. يُعتبر الـــ MTBE، الذي يُضاف عادة بمقدار 15% من حجم الوقود، عامل مُؤكسَج مُجْدياً اقتصادياً لا يقتصر دوره على تحسين اكتمال الاحتراق فقط، بل يزيد أيضاً رقم أوكتان البنزين. لكن مشاكل الـــ MTBE الكبرى تحصل حينما يصل إلى مصادر المياه. يمثِّل تسرُّب البنزين من خزانات الوقود الموجودة تحت الأرض مشكلة عامة في العالم كله. فالوقود المتسرب تحت الأرض يتألَّف من بنزين لا ينحل بالماء وبطيء التفكك عادة، لكنه ينحل بسهولة في الماء الجوفي في حالة وجود الـــ MTBE. وقد حصل تلوُّث خطير من هذا القبيل لماء الشرب في كاليفورنيا وفي ولايات أمريكية أخرى. كذلك، يُعطي الـــ MTBE الماء طعماً غير مستساغ، فضلاً عن كونه مسرطناً.

تصميم المحرك والمبادلات الحفزّية لضبط الانبعاثات

(Engine design and catalytic converters for emission control)

ثمة نهج آخر لتوكيد الاحتراق الكامل للوقود وهو ضمان وجود نسبة كافية من الأكسجين في مزيج الوقود والهواء في أسطوانة المحرك. حينما تكون نسبة الهواء إلى الوقود كبيرة، يوصف المزيج بأنه مزيج فقير(lean mixture)، أي هو فقير بالوقود. في هذه الحالة، ترتفع درجة حرارة الاحتراق، وهذا يزيد أيضاً نسبة الضغط (compression ratio) ويجعل مردود الوقود أعظمياً. لكن هذه الحالة تؤدي أيضاً إلى مفعول ثانوي سلبي في البيئة.

فنسبة الهواء الكبيرة لا تقتصر على رفع درجة حرارة الاحتراق فقط، بل تزيد أيضاً تركيز النتروجين وتوفِّر أكسجينا يفوق ذاك اللازم للتفاعل مع الوقود. وتزيد هذه العوامل مجتمعة تكوين وانبعاث أكسيد النتروجين، إلى جانب خفضها للانبعاثات الهدروكربونية (الشكل 5.4).



الشكل 5.4: المقادير النسبية للنواتج المنبعثة بدلالة نسبة الوقود إلى الهواء.

لقد رأينا أن أكسيد النتروجين الناتج هو مكوِّن أساسي من مكوِّنات تكوين الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي، وهو أيضاً مادة أولية لتوليد حمض النتريك الجوي الذي يُعطي المطر الحمضي. وتضمّنت المحاولات الأولية لجعل توليد الـــ NO_x أصغرياً استعمال احتراق عند درجات حرارة أخفض ونسب ضغط أقل، مع تدوير غازات العادم المحترقة جزئيا، باعتبارها مخفِّفاً، في مزيج الوقود والهواء.

تُقلِّص هذه الطريقة مستويات انبعاث أكاسيد النتروجين، لكنها تقلِّل أيضاً مردود الوقود (كفائته). لذا جرى تطوير عدة طرائق أكثر تعقيداً لتنظيف غاز العادم. وتتمحور التقانات الحالية لتحقيق ذلك حول استعمال منظومة تحفيز ثلاثية (three-way catalytic system) قادرة على تخفيض مستويات ثلاثة أنواع من النواتج المنبعثة، هي المواد الهدروكربونية غير الميثان وأول أكسيد الكربون وأكسيد النتروجين. وتنطوي هذه المنظومة على احتراق يحصل في ظروف قريبة من التفاعل وفقاً لأمثال التفاعل الصحيحة، وعلى تكوين تأثيرات متبادلة فيما بين غازات العادم ومحفِّزَيْن موضوعين

على التسلسل. يُثبَّت المحفِّزان على السطح العلوي لمادة سيراميكية تمر عبرها غازات العادم. ويُصنع المحفِّز الأول عادة من الرُّديوم (rhodium) الذي يُسهِّل إرجاع أكاسيد النتروجين لتكوين ثاني أكسيد النتروجين. أما عامل الإرجاع في هذه الحالة فهو أحد المكوِّنات الموجودة في تيار غاز العادم والذي لم يتأكسد كلياً. يمكن للمواد الهدروكربونية غير المتفاعلة وغاز الهدروجين وأول أكسيد الكربون جميعاً أن تتفاعل بهذه الطريقة:



$$2NO + 2CO \rightarrow N_2 + 2CO_2 \quad (53.4)$$

ومع تقدُّم السيرورة، يتولَّد بعض الأمونيا أيضاً بسبب تفاعل أكسيد النتروجين مع الهدروجين الذي يوجد نتيجة لتفكُّك بعض مكوِّنات الوقود الهدروكربوني:



$$2NO + 5H_2 \rightarrow 2NH_3 + 2H_2O \quad (54.4)$$

وبغية أكسدة المواد الهدروكربونية المتبقية وأول أكسيد الكربون والأمونيا، ويُدخَل هواء في المنظومة ويُمرَّر فوق محفِّز ثان مصنوع من البالاَّديوم أو البلاتين أو أكاسيد متكافئة (ستويكيومترية)(*) من قبيل Fe_2O_3 أو $CoO{\bullet}Cr_2O_3$ للمساعدة على أكسدة المكوِّنات المُرجَعة:



$$RH + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (55.4)$$



$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 \quad (56.4)$$



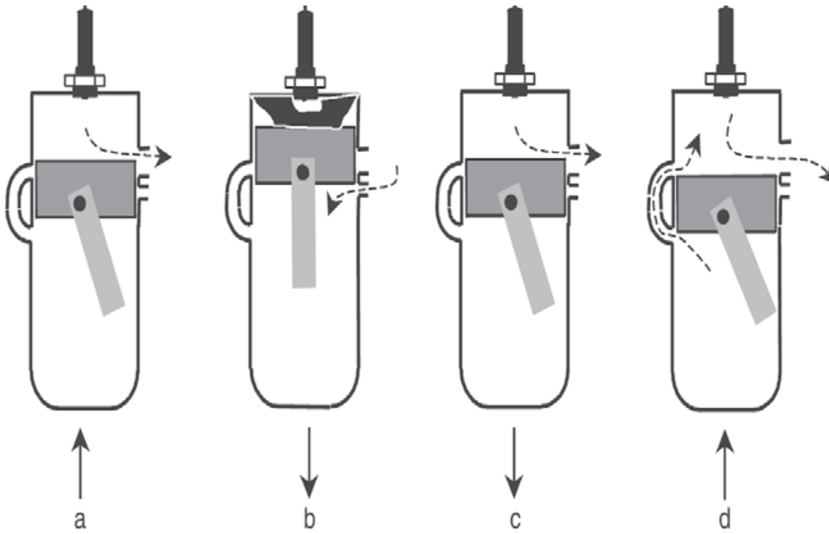
$$2NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow N_2 + 3H_2O \quad (57.4)$$

يؤدي استعمال منظومات التحفيز الثلاثية الفعّالة إلى تقليص انبعاثات الغازات الإشكالية الثلاثة بــ 80% أو أكثر. إلا أنه ما زالت ثمة مشاكل تقنية قائمة يجب حلها بغية تحقيق مزيد من التخفيضات، وأهمها تخفيض الانبعاثات في أثناء "تحمية" الآلية عندما تكون درجة حرارة حجرة التحفيز ليست عالية بقدر كاف لحصول تفاعل جيد لغازات العادم.

(*) أكاسيد متكافئة أو ستويكيومترية (Stoichiometric oxides): أكاسيد عناصر متكافئة مكتملة عدد الذرات (المترجم).

محركات البنزين ثنائية الشوط: محركات الآليات والتجهيزات الصغيرة
(Gasoline-powered two-stroke engines-power source for smaller vehicles equipment)

يُستعمل المحرك الثنائي الشوط لتحريك الآليات الصغيرة وتشغيل تجهيزات الاستغناء عن الجهد البشري التي من قبيل منشار السلسلة وقصَّاصة العشب. يبيِّن الشكل 6.4 رسماً مبسَّطاً لدورة المحرك.



الشكل 6.4: دورة المحرك ثنائي الشوط. وصف خطوات الدورة مُدرج في النص. السمة الأساسية لهذا المحرك هي أن طرح نواتج الاحتراق وسحب مزيج الوقود والهواء يحصلان في نفس الوقت وفق المبيَّن في d.

في الجزء (أ) من الشكل، يكون المحرّك بالقرب من قعر شوطه ويكون المكبس على وشك الحركة إلى الأعلى ضاغطاً مزيج الوقود والهواء. ومع صعوده إلى الوضعية (ب)، يدخل مزيج جديد من الوقود والهواء إلى ما تحته في حين أن المزيج الذي فوقه يكون مضغوطاً. وعند ضغط عال بقدر كاف، تقدح شمعة الاحتراق وتُشعل المزيج المضغوط، ويُدفع المكبس في شوط القوة (ج) نحو الأسفل. ومع اقتراب المكبس من أسفل الأسطوانة، تبدأ غازات الاحتراق بالخروج عبر فتحة العادم، ويحصل ذلك في نفس وقت دفع مزيج الوقود والهواء الجديد إلى أعلى الأسطوانة. ثم تتكرر الدورة.

يُعدُّ تصميم المحرك الثنائي الشوط الموصوف هنا تصميماً بسيطاً، وقد أُدخِلت فيه تعديلات كثيرة لتحسين مردوده وخصائصه الأخرى. ومع ذلك يجب أن يكون واضحاً أن إحدى سمات التصميم، وهي دخول مزيج الوقود والهواء إلى الأسطوانة وخروج غازات الاحتراق منها في نفس الوقت، يمكن أن تؤدي إلى مشاكل تتعلق بعدم احتراق المواد الهدروكربونية كليا. وتتفاقم المشكلة لأن وقود هذا المحرك يتألف عادة من مزيج من البنزين ومزلِّق نفطي كتلته المولية الوسطى أعلى من تلك التي للبنزين، ولذا تتأكسد بكفاءة متدنية في أثناء عملية الاحتراق مقارنة باحتراق البنزين الذي هو أخف منها.

ثمة سمة أخرى في تصميم هذا المحرك هي أن الاحتراق يحصل عند درجات حرارة أخفض من تلك التي يعمل عندها المحرك الرباعي الأشواط المألوف. وتؤدي هذه السمة مع السمة المذكورة آنفاً إلى غازات احتراق ذات تركيب فقير نسبياً بأكسيد النتروجين وغني بالأكسجين والمواد الهدروكربونية، حتى عندما يُشغَّل المحرك في ظروف صحيحة أمثال التفاعل.

تشابه المواد الهدروكربونية التي تنبعث من محرك القارب البحري الذي يعمل بالبنزين بطبيعته لا بمقداره، تلك التي تنبعث من الآليات البرية التي تستعمل نفس الوقود[5]. وتتضمَّن مكوِّناتها مواد هدروكربونية عطرية، وخاصة عطريات الألكيل (alkyl aromatics). وفي حالة محرك القارب، تُطرح الغازات في الماء مباشرة. ومع أن قابلية انحلال هذه الجزيئات الهدروكربونية في الماء قليلة، فإن مفاعيلها البيئية السامة في المتعضيات المائية يمكن أن تكون خطيرة.

تُصنع حالياً محركات قوارب ثنائية ورباعية الأشواط لها نفس خرج الاستطاعة (power output)، ولذا من الممكن مقارنة الانبعاثات منها في نفس الظروف. في اختبار أُجري باستعمال محركين استطاعتيهما تساويان 7.3 كيلو واط ويعملان بالبنزين[5]، وُجِد أن غازات العادم تتصف بالتركيب المبيَّن في الجدول 3.4.

[5] F. Juttner [et al.], "Emissions of Two - and Four-Stroke Outboard Engines: I. Quantification of Gases and VOC," *Water Research*, vol. 29 (1995), pp. 1976-1982.

الجدول 3.4 غازات عادم مكوّنة من أول أكسيد الكربون وأكاسيد النتروجين ومواد هدروكربونية تنبعث من محركين استطاعة كل منهما تساوي 7.3 كيلو واط، أحدهما ثنائي الشوط والثاني رباعي الأشواط، يعملان في نفس الظروف[5].

	الغازات المطروحة ($10^{-8}\,g\,J^{-1}$)		
	CO	NO_x	مواد هدروكربون
محرك ثنائي الشوط	165	0.3	89
محرك رباعي الأشواط	127	0.7	7

تؤكِّد هذه البيانات المفعولين اللذين سبق ذكرهما، أي إن المحرك الثنائي الشوط يُصدر مقادير كبيرة نسبياً من المواد الهدروكربونية، ومقادير صغيرة نسبياً من أكاسيد النتروجين. يمكن استعمال الحفازات لتقليص الانبعاثات الهدروكربونية، لكن الحفّاز يجب أن يكون من النوع المؤكسِد. ونظراً إلى أن معظم المحركات الثنائية الشوط صغيرة الحجم، فإن الغازات تُطرح بالقرب من حجرة الاحتراق وتكون حارة جداً. لذا قد يكون من الضروري تبريدها حتى درجة حرارة يكون عندها الحفّاز فعالاً، وإحدى طرائق تحقيق ذلك هي إدخال مزيد من هواء التبريد مباشرة قبل عبور منظومة التحفيز.

وتستطيع الحفازات تقليص الانبعاثات بنجاح حتى مستويات منخفضة كثيراً. يتضمن الجدول 4.4 بيانات لمحرك دراجة نارية عالي الأداء سعته تساوي 125 سنتيمتراً مكعباً، ويعمل في ثلاثة أنماط: محرك عادي من دون تعديل، ومحرك ذو مُكربِن مستمثَل مع تنظيف لغازات العادم، ومحرك ذو عادم مزوَّد بمنظومة تحفيز، ومحرك تتوافق انبعاثاته مع مقايس الحكومة السويسرية الصارمة[6] (الجدول 4.4).

محرّكات الديزل: محركات الأعمال الشاقة

(Diesel-powered engines-engines for heavy duty use)

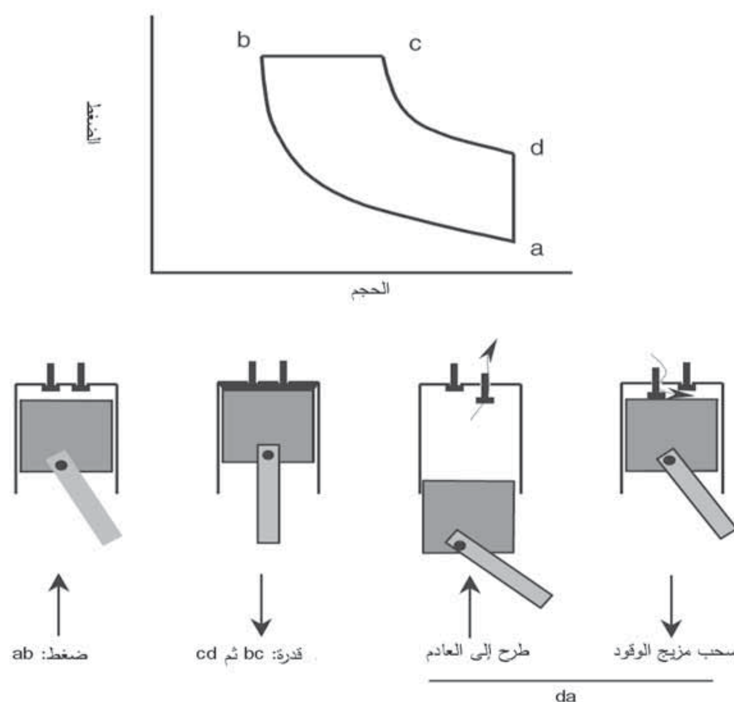
محرّكات الديزل هي محرّكات رباعية الأشواط تعمل بنسب ضغط أعلى من تلك المستعملة في محرك أوتُّو (Otto) المعروف. ويؤدي الضغط العالي في الأسطوانة إلى

[6] F Laimbock quoted in: Gordon P. Blair, *The Basic Design of Two-Stroke Engines* (Warrendale, PA : Society of Automotive Engineers, 1990), p. 328.

درجة حرارة عالية تجعل مزيج الوقود يشتعل تلقائياً، ويحترق بدون وجود شمعة احتراق. ويبيِّن الشكل 7.4 دورة محرك الديزل.

الجدول 4.4 مفاعيل استمثال المحرك والحفّازات في انبعاث أول أكسيد الكربون وأكاسيد النتروجين والمواد الهدروكربونية من محرك دراجة آلية ثنائي الشوط سعته تساوي 125 cc

	الغازات المطروحة ($g\,km^{-1}$)		
	CO	NO_x	مواد هدروكربون
محرك عادي	21.7	0.01	16.9
محرك مستمثَل	1.7	0.03	10.4
محرك مع محفِّز	0.8	0.02	1.9
المِقْيَس السويسري	8	0.1	3



الشكل 7.4: دورة محرك الديزل. الخطوات مشابهة لخطوات دورة أوتُّو وهي موصوفة في النص

يحصل في الأسطوانة الممتلئة بالهواء ضغط حافظ للحرارة (ab) بنسبة ضغط تساوي 1:15. وفي نهاية الخطوة ab يُدخَل الوقود إلى الأسطوانة. ويؤدي ضغطه إلى حجم صغير جداً إلى زيادة في درجة الحرارة حتى نحو 500 درجة مئوية ضمن الأسطوانة، فيشتعل الوقود تلقائياً وفورياً، ويحترق باستمرار في أثناء دفع المكبس إلى الأسفل في شوط القوة (bc إلى cd). أما المدة التي يستغرقها حقن الوقود واحتراقه، فهي طويلة بقدر يكفي لبقاء الضغط في الأسطوانة ثابتاً تقريباً في المرحلة الأولية bc من التمدد. وفي النهاية يحصل طرح نواتج الاحتراق ويتبعه سحب هواء جديد (da).

يُستعمل في محرك الديزل وقود ذو جودة أقل ودرجة غليان أعلى من نظيرتيهما في البنزين المستعمل في المحركات السابقة. وتؤدي نسبة الضغط العالية إلى تكوُّن مصدر طاقة أعلى كفاءة (المعادلة 51.4)، لكنها تتطلب أيضاً أن تكون بنية المحركة قوية كي تتحمَّل الضغط المتولِّد في الأسطوانة. ونظراً إلى أن الوقود يُحقن عند اكتمال شوط الضغط، يكون امتزاج الوقود بالهواء غير تام إلى حد ما. لذا فإن إحدى المشاكل الرئيسية التي تظهر في محركات الديزل هي انبعاث هباب مؤلف من جسَيْمات كربون غير محترق (سخام) ومادة عضوية قابلة للانحلال في الماء. وتتألف المادة العضوية من مكوِّنين هما وقود غير محترق أو محترق جزئياً على شكل هباب سائل، ومكوِّن آخر يتجمع على جسَيْمات السخام. أما انبعاثات الهدروجين الغازية فهي هنا أقل من نظيرتها التي تنبعث من محركات البنزين بسبب درجة حرارة غليان وقود الديزل العالية. وتوجد أيضاً ضمن الهباب كبريتات غير عضوية لأن محتوى وقود الديزل من الكبريت (الذي يساوي عادة 0.1–0.3%) أعلى من ذاك الذي يوجد في معظم أنواع البنزين.

أما المكوِّن الهام الآخر في غاز العادم فهو أكسيد النتروجين الذي يوجد نتيجة لدرجة حرارة الاحتراق العالية، وبسبب فقر المزيج في أثناء جزء من سيرورة الاحتراق على الأقل.

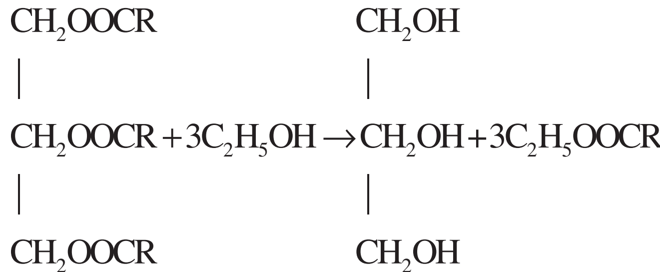
تُعتبر مصائد السخام (soot traps) التي تَستعمل غالباً إيثين متعدد رباعي الفلور (polytetrafluoroethene) (PTFE) إحدى وسائل تقييد انبعاثات جسَيْمات الهباب (aerosol particulates). لكن عندما يتراكم السخام، تزداد مقاومة التدفق ويصبح من الضروري تنظيف المرشح بحرق المادة المترسبة. لكن تقانة تحقيق ذلك معقدة وتحتاج عادة إلى مصدر طاقة ومصيدة ثانية لاستعمالها في عملية التنظيف، إضافة إلى جهاز

تحكم. وثمة طريقة أخرى هي استعمال محفِّز أكسدة يمكنه استيعاب انبعاثات صلبة وسائلة ومواد هدروكربونية غازية غير محترقة. ويتكوَّن أحد أنواع الحفّازات من البلاتين أو البلاَّديوم الموضَّع على سطح ركيزة سليكا كبير المساحة. أما ركيزة الألومينا فهي غير محبَّذة بسبب التأثير النوعي القوي المتبادل بينها وبين الكبريتات التي توجد أيضاً ضمن غازات العادم. إن حفّازات الإرجاع الشائعة ملائمة لإزالة أكسيد النتروجين من تيار الغاز.

وفي حين أن إزالة الغازات الملوِّثة بعد تكوُّنها في المحرك تبقى ضرورية، فإن النهج الأفضل هو منع توليد الغازات من حيث المبدأ. وهذا شيء صعب، إلا أن بعض النجاح قد أُحرز بتصميم للمحرك تُدوَّر فيه غازات العادم، ويغيَّر توقيت الحقن، ويحصل مزج جيد للوقود والهواء بحيث يحصل احتراق كامل مع إبقاء تكوُّن أكسيد النتروجين أصغرياً.

وقود الديزل الحيوي (Biodiesel fuel)

تحقَّق في الآونة الأخيرة ابتكار لإنتاج وقود ديزل يقوم على تعديلات كيميائية للدهون والزيوت. ويمكن اشتقاق هذه المواد الأولية من محاصيل زراعية من قبيل فول الصويا الذي يُزرع خصِّيصاً بغية إنتاج الوقود. ويمكن أيضاً استعمال النفايات الدهنية والزيتية التي تخلِّفها المطاعم وغيرها. وقد جرى تطوير عدد من السيرورات لتحقيق الأسترة التبادلية (transesterification) للمواد التي تُعطي الغليسرول (glycerol) والوقود نفسه. ويُستعمل عادة تفاعل محفَّز قاعدياً لإنتاج الحموض الدهنية المؤسترة:



$$\begin{array}{l} CH_2OOCR \qquad\qquad\qquad\quad CH_2OH \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2OOCR + 3C_2H_5OH \rightarrow CH_2OH + 3C_2H_5OOCR \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2OOCR \qquad\qquad\qquad\quad CH_2OH \end{array}$$

دهن أو زيت   إيثانول   غليسرول   وقود ديزل حيوي

يمثِّل R المركَّب $CH_3(CH_2)n$ ، و n هي عادة 14–18 ذرة كربون.

يتصف هذا الوقود بمزية ثمة خلاف عليها هي كونه مشتقاً من مصادر متجددة. ويمكن أن ينطوي أيضاً على مزية إضافية إذا أمكن صنعه من الفضلات. يُضاف إلى ذلك أنه قد تبيَّن أن بعض الانبعاثات منه تتقلَّص كثيراً مقارنة بنظيراتها التي يولِّدها الديزل النفطي. والجدير بالملاحظة هو أن محتوى الوقود من الأكسجين البالغ 10–12% يؤدي إلى احتراق أكثر اكتمالاً، وإلى انبعاثات من النواتج الهدروكربونية غير المحترقة أقل. وتحتوي الزيوت النباتية في بنيتها أيضاً كبريتاً أقل، وهذا ما يجعل انبعاثات ثاني أكسيد الكبريت شبه معدومة.

يُستعمل معظم الديزل الحيوي حالياً في الآليات التجارية التي من قبيل الحافلات. وثمة صيغتان شائعتان منه: B100 هو ديزل حيوي صاف، وB20 هو مزيج مكوَّن من 20% من الديزل الحيوي و 80% من الديزل العادي. يتضمن الجدول 5.4 تغيُّر الانبعاثات الناجمة عن وقود الديزل الحيوي والممزوج وتلك الناجمة عن الديزل النفطي.

الجدول 5.4 تغيُّر النواتج المنبعثة حين استعمال الديزل الحيوي أو الممزوج بدلاً من الديزل النفطي

نوع الناتج المنبعث	تغيُّر النواتج المنبعثة % حين استعمال	
	B100	**B20**
أول أكسيد الكربون	−48	−12
جسيْمات معلقة	−47	−12
أكاسيد نتروجين	+10	+2
كبريتات	−100	−20
قرينة إنتاج الأوزون	−50	−10

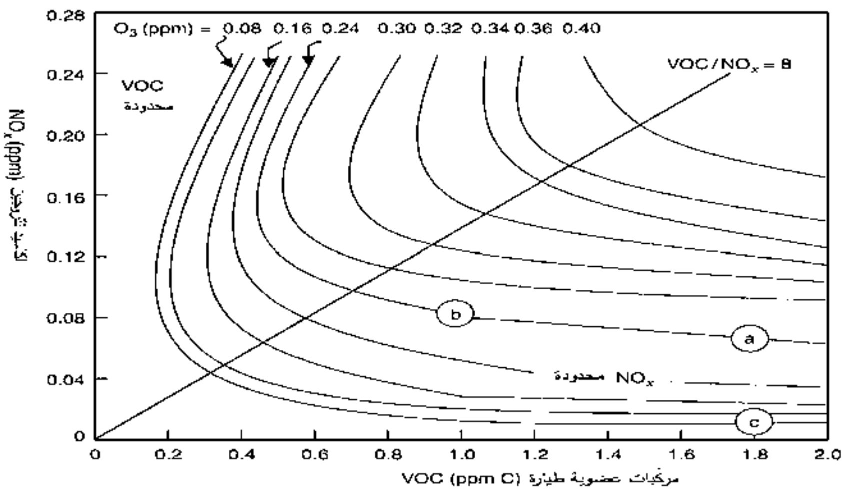
تكوين الأوزون من انبعاثات المحرك

(Ozone production from engine emission)

بيَّنا أنه يوجد ضمن نواتج الاحتراق التي تُطرح من المحرك عدد من الأجناس ذات الخواص غير المرغوب فيها والسامة أحياناً. ورأينا أيضاً أن تفاعلات ثانوية تُحدِث تغيُّرات كيميائية تولِّد غازات وجسيْمات معلقة أخرى. ومن بين تلك المواد الأوزون الذي يُمثِّل مصدراً كبيراً للقلق بسبب مفاعيله السيئة في كل من النباتات والحيوانات. فقد

لوحظت في حالات الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي مراراً مستويات عالية من الأوزون. وسوف نشير في الفصل السابع إلى بعض مناطق المدن التي سُجِّلت فيها مستويات زائدة من الأوزون الجوي.

الأوزون هو ناتج ثانوي من سلسلة تفاعلات تتأكسد فيها المواد الهدروكربونية ويبتدئها جذر الهدروكسيل. وبغية تقليل مقدار توليد الأوزون في مناطق المدن، من الضروري تقليص التركيز الجوي للمتفاعلات، وخاصة أكسيد النتروجين (المادة الأولية للهدروكسيل) والمواد الهدروكربونية نفسها. مثالياً، قد يرغب المرء بتقليص تركيز كل من الغازين، إلا أننا سبق أن رأينا أن ذلك ينطوي على صعوبات تقانية. مع ذلك، من الممكن تقليص تركيب الأوزون بتحديد المتفاعل المحدِّد للتفاعل من بين ذينك المتفاعلين. يُري الشكل 8.4 خطوط تسوية الأوزون (منحنيات التركيز الثابت) بدلالة تركيزَيْ كل من أكسيد النتروجين والهدروكربون[7].



الشكل 8.4: خطوط تسوية تركيز الأوزون الأعظمي جرى حسابها ضمن ظروف متحكَّم فيها باستعمال طريقة النمذجة الحركية التجريبية. اقتُبست من:

B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts, Jr., "Atmospheric Chemistry of Tropospheric Ozone Formation: Scientific and Regulatory Implications," *Air Waste*, vol. 43 (1993), pp. 1091-1100.

---

[7] B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts, Jr., "Atmospheric Chemistry of Tropospheric Ozone Formation: Scientific and Regulatory Implications," *Air Waste*, vol. 43 (1993), pp. 1091-1100.

خُذ حالة يوجد فيها عدد كبير من المحركات الثنائية الشوط التي تؤدي إلى انبعاثات كثيرة وغنية بالمواد الهدروكربونية. تمثِّل النقطة (a) في الشكل 8.4 تلك الحالة، وهي منطقة نسبة الهدروكربون فيها إلى أكاسيد النتروجين كبيرة. يؤدي تقليص انبعاثات الهدروكربون بـــ 50% إلى تغيير الظروف لتصبح في النقطة (b). وبرغم هذا التقليص الكبير للمواد الهدروكربونية، فإن تركيز الأوزون في تلك النقطة لا يتغير كثيراً. من ناحية أخرى، يؤدي تقليص مستويات أكسيد النتروجين، المنخفضة أصلاً، إلى الانتقال إلى النقطة (c)، ومن ثَمَّ إلى تقليص كبير في توليد الأوزون. ويعود هذا إلى أن مقدار الأوزون المتولِّد محدود بتوفُّر جذر الهدروكسيل الذي يعتمد على توفر كميات كبيرة من أكاسيد النتروجين.

من الضروري فهم هذه العوامل، وفهم أنها لا تنطبق إلا على توليد غاز ملوِّث واحد هو الأوزون. وقد يكون من الضروري أيضاً تقليص انبعاث المواد الهدروكربونية لأنها بحد ذاتها كالبنزن مركَّبات ذات خواص ضارة.

النقطة الرئيسية 4.4 تُطلق المحركات بمختلف أنواعها أكسيد النتروجين والمركَّبات الكربونية الضرورية لتكوين الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي. وتعتمد مقادير النواتج المنبعثة على تركيب الوقود وعلى تصميم المحرك. ومن طرائق الحد من تلك الانبعاثات الأكسدة التحفيزية للمواد الهدروكربونية غير المحترقة وإرجاع أكسيد النتروجين. إن التقانة الحالية قادرة على تقليص الانبعاثات تقليصاً هائلاً.

مراجع للاستزادة (Additional Reading)

1. Atkinson, R. "Gas-phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds: A Review," *Atmospheric Environment*, vol. 24A (1990), pp. 1-41.
2. Farrauto, R. J., R. M. Heck. and B. K. Speronello, "Environmental Catalysts," *Chemical and Engineering News*, vol. 70 (1992), pp. 34-44.
3. Fenn, John B., *Engines, Energy, and Entropy: A Thermodynamics Primer*. San Francisco: W. H. Freeman, 1982.

4. Guderian, Robert (ed.), *Air Pollution by Photochemical Oxidants: Formation, Transport, Control, and Effects on Plants*. Berlin; New York: Springer-Verlag, 1985. (Ecological Series; vol. 52)

مسائل

1. من الصيغ العامة للبنزين الصيغة C_7H_{13}. احسب نسبة كتلة الهواء إلى كتلة البنزين اللازمة لاحتراق متكافئ (stoichiometric) صحيح.

2. اكتب سلسلة عامة للأكسدة الكيميائية الضوئية للبوتان butane.

3. افترض أن البروبين ($CH_2=CH-CH_3$) هو الهدروكربون الذي يتفاعل مع جذر الهدروكسيل OH•. مبتدئاً بإضافة OH•، اكتب مجموعة التفاعلات الكيميائية التي تُعطي في النهاية ألديهيد. ما هو هذا الألديهيد النهائي؟

4. يمكن النظر إلى أنهيدرايد نيتريك فوق أكسيد الخل (بان) peroxyacetic nitric anhydride (PAN) على أنه على صلة بفوق أكسيد الهدروجين. ارسم بنيته وبيِّن سبب افتراض أنه عامل أكسدة قوي.

5. تختلف نسبة البان في الجو، إلى البان مع النترات اللاعضوية، من أقل من 0.1 حتى 0.9. وتقترن القيم الكبيرة للنسبة بكتل الهواء "الهرمة كيميائياً وضوئياً"، أي الحالات التي حصلت أخيراً ووُجِدت فيها تراكيز ليلية عالية على نحو غير معتاد لأكسيد النتروجين[8]. ماذا تستنتج من هذه الملاحظات عن العوامل التي تؤثِّر في المعدلات النسبية لتكوين وإزالة مركَّبات أكسيد النتروجين؟

6. يتكوَّن أكسيد النتروجين في الليل من تفكُّك خماسي أكسيد النتروجين الثنائي dinitrogen pentoxide N_2O_5. وفي تفاعل المرتبة الأولى:



$$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$$

يساوي ثابت المعدَّل $3.14\times10^{-2}\,s^{-1}$ عند $25\,^{\circ}C$ و $6.88\times10^{-1}\,s^{-1}$ عند $55\,^{\circ}C$. احسب عمر النصف لهذا الجزيء في الحالتين. واحسب المدة اللازمة لانخفاض

[8] James M. Roberts, "The Atmospheric Chemistry of Organic Nitrates," *Atmospheric Environment,* vol. 24A (1990), pp. 243-287.

تركيز الــ N_2O_5 من 3.6 ppbv إلى 1.0 ppbv عند درجة حرارة ثابتة تساوي $25\ ^\circ C$. واحسب أيضاً موسطَيْ أرِّنيوس، A و E_a، للتفاعل.

7. احسب تركيز مركَّبات الكربون الجوية مقدراً بـــ ppbv C مستعملاً بيانات الجدول 2.4.

8. تقوم شركة كندية بتطوير سيرورة لتحويل الفضلات الزراعية (القش وشرائح الخشب وغيرها) إلى إيثانول. ويُعتبر هذا العمل خطوة متقدمة على التقانة الحالية التي تستعمل مواد أولية غالية (الذُرة وسكر القصب وغيرها). وتدعي الشركة أن ثمة إمكاناً لإنتاج 300 ليتر من الإيثانول من طن واحد من الفضلات الزراعية. استعمل معلومات تخمير الكتلة الحيوية لحساب مردود العملية (بدلالة الكتلة). تساوي كثافة الإيثانول $0.79\,g\,mL^{-1}$.

9. يُضاف الإيثانول في محركات الاحتراق الداخلي إلى البنزين لإغنائه بالأكسجين، أو يمكن استعماله وقوداً بحد ذاته. وقد عُدِّلت محركات السيارات في البرازيل لكي تستعمل الإيثانول وقوداً. قارن نسبة كتلة الوقود بكتلة الهواء لتحقيق احتراق كامل للهبتان والإيثانول.

10. يمكن استعمال الميثانول وقوداً في محركات مصممة خصِّيصا لهذا الغرض. قارن كثافة طاقة (الطاقة الناتجة من احتراق كتلة من الوقود) هذا الوقود مع تلك الخاصة بالأوكتان. علِّق على المزايا النسبية لهذين النوعين من الوقود من الناحيتين البيئية والعملية.

11. تساوي نسبة الأكسجين في وقود يُنصح به لضمان احتراق كامل نحو 2.7%.

(أ) إذا أضيف إثر ثلاثي بوتيل الميثيل methyl tertiary butyl ether MTBE إلى البنزين العادي، فما هي نسبة المادة المضافة اللازمة لتحقيق محتوى من الأكسجين بنسبة كتلية تساوي 2.7% في المزيج؟

(ب) احسب محتوى وقود ديزل حيوي شائع من الأكسجين.

الفصل الخامس

كيمياء التروبوسفير- المتساقطات

(Tropospheric Chemistry-Precipitation)

المواضيع المشمولة

كيمياء المتساقطات: مصادرها وخواصها والحد منها

- تركيب المطر
- تكوُّن الحموضة في المتساقطات
- المطر والثلج والضباب
- تغيُّر التركيب الشامل
- تقانات الحد من الانبعاثات

إحدى القضايا البيئية التي استحوذت على اهتمام الإعلام والجمهور استحواذاً واسعاً هي مشكلة الأمطار الحمضية. فقد تبيَّن أن الانبعاثات من محطات توليد الطاقة الكهربائية وصناعات استخلاص المعادن تمثِّل مصدراً لحمضَيْ الكبريت والنتريك، وأن قيمة عامل حموضة الأمطار (PH) في بعض الأماكن كانت تساوي 4 أو أقل. وبيَّنت الدراسات أن الأمطار ذات عامل الحموضة المنخفض القيمة، في شمال أوروبا وشمال شرق أمريكا على وجه الخصوص، قد أدت إلى حموضة البحيرات وأثَّرت في نمو الغابات وألحقت الأذى بالمباني الحجرية والبنى الأخرى. وكان هذا الموضوع أكثر

المواضيع نقاشاً في ستينيات وسبعينيات القرن العشرين، وأدت البحوث والإعلام والضغوط السياسية إلى جعل كثير من الصناعات تتخذ إجراءات وقائية. ومع أن هذه المشكلة أصبحت الآن أقل حدة بكثير، إلا أنها لم تُحلّ كلياً. يُضاف إلى ذلك، من الناحية البيئية، أن ثمة الكثير من المشكلات في المتساقطات غير الحموضة. ومن هنا يأتي تركيز اهتمامنا في هذا الفصل في كيمياء المتساقطات، بدون الاقتصار على حموضتها فقط. ومن الهام أيضاً الإشارة إلى أن ثمة أسباباً أخرى لتكوُّن الحموضة البيئية غير المتساقطات. وهذا موضوع سوف نناقشه في الفصل الثامن عشر.

والمطر والثلج هما أكثر أنواع المتساقطات ألفة لنا. لكنْ من الناحية البيئية، يوجد للتساقط تعريف أوسع، ويمكن تقسيمه إلى فئتين. التساقط المبلول (wet deposition)، وهو سقوط جسيْمات مائية الأصل، سائلة أو جافة، على الأرض، ومن أمثلتها المطر والثلج والأنواع الأخرى من الجليد كالبرَد وغيره. والتساقط الجاف (dry deposition)، وهو سقوط أجناس جافة على سطح الأرض، ومنها غازات من قبيل ثاني أكسيد الكبريت، وجسَيْمات صلبة من قبيل أنواع الغبار المختلفة. سوف نصب اهتمامنا في هذا الفصل على التساقط المبلول، وسوف نناقش التساقط الجاف في الفصل القادم.

حينما يتكاثف الماء ليُكوِّن الغيوم، تدخل أجناس كيميائية مختلفة في بنى قُطيْرات الغيم، وتخضع أحياناً إلى التبدُّل هناك. وفي أثناء حصول التساقط، تستقر الأجناس المتراكمة فيها على سطح الأرض. وعندما تتراكم الأجناس الكيميائية في الغلاف الجوي وتزال منه بهذه الطريقة، تسمى العملية الغسل المطري (rainout)، في حين أن مصطلح الكنْس المطري (washout) يُستعمل حينما تكنس قطرات المطر الكيماويات الموجودة تحت الغيوم وتحملها معها إلى سطح الأرض.

1.5 تركيب المطر (Composition of rain)

إذا كان ماء الغيم في حالة توازن مع الأجناس الغازية التي في الهواء، احتوى على أجناس قابلة للانحلال فيه من الغازات الجوية بتراكيز يُحدِّدها قانون هنري (Henry’s law). ومن تلك الغازات ثاني أكسيد الكربون الذي بلغت القيمة الوسطى لنسبة مزجه الجوية في النصف الشمالي من الكرة الأرضية 378 ppmv في عام 2004. يتصف ثاني أكسيد الكربون المنحل في الماء بأنه حمض ضعيف، ويساوي عامل حموضة

المحلول المائي الذي يحتويه والمتوازن مع الغلاف الجوي غير الملوَّث $pH = 5.7$. سوف يتضح مغزى هذه القيمة حينما نُجري حسابات قابلية انحلال الغازات في الماء ومفعولها في عامل الحموضة في الفصل الحادي عشر. لذا يكون ماء المطر الذي يحتوي على ثاني أكسيد كربون حامضاً قليلاً، مع تركيز لأيونات الهدرونيوم hydronium ion يزيد بنحو 20 مرة على ذاك الذي في الماء الصافي. ونظراً إلى كون كثير من ثاني أكسيد الكربون "طبيعي" المنشأ، يُقال غالبا أن عامل حموضة المطر غير الملوَّث يساوي 5.7.

وفي الواقع، يمكن للأجناس الطبيعية الأخرى التي تولِّد الحموض، ومنها الحموض العضوية والمركَّبات الكبريتية التي تتكوَّن بسيرورات حيوية مكروية من كتلة حيوية حية أو ميتة، أن تكون مصدراً لحموضة المطر الزائدة في مناطق بعيدة عن تأثير البشر. يُضاف إلى ذلك أنه حينما يحتوي المطر على كيماويات "طبيعية" أخرى من قبيل الغبار المحتوي على كربونات الكالسيوم، يصبح محلولاً قلوياً مخففاً. وعموماً، يمكن لأجناس موجبة وسالبة الأيونات أن تتراكم في المطر وفقاً للظروف، من دون أن يكون من الممكن دائماً التمييز بوضوح بين الأجناس ذات المنشأ الطبيعي وتلك ذات المنشأ البشري. ونتيجة لهذه العوامل مجتمعة، يمكن لعامل حموضة المطر غير الملوَّث أن يأخذ قيمة تختلف من أقل من 4.5 حتى 8، أو أعلى. وفي جميع الحالات، ليس المطر والثلج ماء نقياً، وتتحدَّد كيمياؤه بمجموعة من العوامل المعقدة المترابطة. يتضمن الجدول 1.5 تراكيز الأجناس الكيميائية الرئيسية الموجودة في ماء المطر، التي جرى قياسها في مواقع مختلفة.

وتُعتبر الأجناس المنحلة في ماء المطر، والمدرجة في الجدول، نفسها مكوِّنات هامة أيضاً للمتساقطات التي تتساقط في مواقع أخرى على الأرض. ومع أنه لا يمكن رد الأجناس إفرادياً إلى أصل محدَّد على نحو مؤكَّد، إلا أن معظم الصوديوم والكلور يأتي من المحيطات (ومن أمثلتها أمطار برمودا في سانت جورج). وتُرافق الصوديوم والكلور تراكيز صغيرة إلى حدٍّ ما من أيونات بحرية أخرى منها البوتاسيوم والكالسيوم والمغنيزيوم والكبريتات. وفي حالات أقل شيوعاً، تأتي التراكيز المرتفعة للصوديوم و/أو الكالسيوم والكلور في المعلقات الجوية من الأملاح التي تُستعمل لإذابة الجليد والثلج الذي يتراكم على الطرقات العامة في أثناء الشتاء في بلدان مثل روسيا وكندا. ويدخُل الكالسيوم والمغنيزيوم الموجودان في الغبار قطيْرات الماء، ولذا فإن مستويات هذين العنصرين

العالية تأتي من سطح الأرض. ومن أمثلة المناطق التي يحصل فيها ذلك مدينة بوُن في الهند. وتأتي أيونات الأمونيوم من سيرورات حيوية تتضمن نتروجين بقايا النباتات والحيوانات، ومن الأسمدة اللاعضوية. وإضافة إلى الأجناس الأصلية، يحتوي المطر على تراكيز قليلة من عناصر أخرى، خاصة في المناطق المكتظة بالصناعة.

الجدول 1.5: تركيب المطر في مواقع مختلفة(أ)

	التركيز ($\mu mol\,L^{-1}$) في عينات مطر من				
	غويانغ(ب)، غويزهو، الصين	بيركِنز(ج)، جنوب النرويج	كاثرين(د)، شمال أستراليا	بوُن(هـ)، ولاية مهاراشتا، الهند	سانت جورج(د)، برمودا
H^+	112 (pH=3.95)	57 (pH=4.2)	16.6 (pH=4.8)	0.04 (pH=7.4)	16.2 (pH=4.8)
Cl^-		58	11.8	155	175
NO_3^-	10.3	38	4.3	18	5.5
SO_4^{2-}	222	68	6.3	11	36.3
Ca^{2+}	128	9	2.5	55	9.7
Mg^{2+}		13	2.0	35	34.5
Na^+		56	7.0	150	147
K^+		4	0.9	36	4.3
NH_4^+	57	38	2.4	28	3.8

(أ) افتُرض أن موقعي الصين والنرويج يحتويان على أجناس كيميائية من صنع البشر. أما البقية فتأثرت قليلاً أو لم تتأثر بالأنشطة البشرية.

(ب) Z. Dianwu and X. Jiling, "Acidification in Southwestern China," in: Henning Rodhe and Rafael Herrera, eds., *Acidification in Tropical Countries* (Chichester; New York: Wiley, 1988).

لا توجد بيانات بخصوص الكلور والمغنيزيوم والصوديوم والبوتاسيوم.

(ج) L. N. Overrein, H. M. Seip and A. Tollan, *Acid Precipitation-effects on Forest and Fish*, Final report of the SNSF project 1972-1980, Oslo, 1980.

(د) A. H. Legge and S. V. Krupa, *Acid Deposition, Sulfur and Nitrogen Oxides* (Chelsea, MI: Lewis Publishers, 1990).

(هـ) L. T. Khemani [et al.], "Influence of Alkaline Particulates on pH of Cloud and Rain Water in India," *Atmospheric Environment*, vol. 24 (1987), pp. 1137-1145.

المثال 1.5: **موازنة الشحنات في عيّنة من ماء المطر**

بغية تدقيق النتائج التحليلية، قد يكون من المفيد حساب موازنة الشحنة في عيّنة من الماء للأجناس المدرجة في الجدول 1.5.

على سبيل المثال، حدِّد مقدار الشحنة الموجبة والسالبة المقترنة بالعناصر الرئيسية في عيّنة ماء أُخِذت من بِركِنز بالنرويج.

أيون موجب	التركيز $ion/\mu mol\,L^{-1}$	الشحنة $charge/\mu mol\,L^{-1}$
H^+	57	57
Ca^{2+}	9	18
Mg^{2+}	13	26
Na^+	56	56
K^+	4	4
NH_4^+	38	38
الكلية		199

أيون سالبة	التركيز $ion/\mu mol\,L^{-1}$	الشحنة $charge/\mu mol\,L^{-1}$
Cl^-	58	58
NO_3^-	38	38
SO_4^{2-}	68	136
الكلية		232

في هذه الحالة، يوجد فرق مقداره $232-199=33\mu mol\,L^{-1}$ أو 15% تقريباً بين التركيزين الكليين للشحنات الموجبة والسالبة. لكنْ بمعرفة أن هذا الحساب قائم على تسع قياسات تحليلية منفصلة أُجريت جميعاً عند تراكيز منخفضة إلى حدٍّ ما، يتبيَّن أن الفرق على الأرجح ليس هاماً. يُضاف إلى ذلك أن النقص هو في الطرف الموجب، وليس ثمة في البيئة أيونات موجبة عامة يمكن أن تبرر الفرق. أما في الحالات الأخرى التي تُجرى فيها هذه الحسابات، فيمكن للفرق الكبير في موازنة الشحنة أن يشير إلى وجود خطأ كبير في التحليل أو إلى عدم قياس أجناس هامة في العيّنة.

نظراً إلى أن أيونات الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم والمغنيزيوم الموجبة وأيون الكلور السالبة جميعاً شائعة ومن منشأ طبيعي وليست ضارة عند التراكيز التي من رتبة $\mu mol\,L^{-1}$ الموجودة في المتساقطات الجوية، فإن وجودها ليس ذا شأن بيئي كبير نسبياً. أما أجناس الكبريت والنتروجين فهي التي تولِّد الحموضة، وهذا ما يجعلها مصدراً للقلق. فهذه الأجناس تأتي من أنشطة بشرية إلى حد بعيد، وهي تؤدي معاً إلى ظاهرة تُسمى التساقط الحمضي. يحتوي الجدول 2.5 على مصادر أجناس الكبريت والنتروجين الموجودة في الجو وتقديرات لنسب مزجها ومُدد مكوثها في الجو.

وعلى غرار المركَّبات الأخرى، فإن التمييز بين المصادر الطبيعية وتلك التي تأتي من الأنشطة البشرية ليس ممكناً دائماً، إلا أنه ليس ثمة من ريب في أن الجزء الرئيسي من أجناس الكبريت والنتروجين الجوية يأتي من سيرورات الاحتراق والصناعة المختلفة. وهذه الانبعاثات هي التي تُسهم في النهاية في زيادة إنتاج الحموض القوية الموجودة في المتساقطات المبلولة والجافة.

النقطة الرئيسية 1.5 تتضمن الصيغ الجوية المختلفة للماء السائل والصلب المطر والثلج والضباب. وتحتوي صيغ المتساقطات الجوية هذه وغيرها دائماً على أجناس منحلة فيها أتت من منشأ طبيعي أو من سيرورات صنع البشر. ومن بين هذه المواد، تُعتبر الحموض الناتجة عن أكاسيد الكبريت والنتروجين مصدراً عاماً للقلق. فوجودها بكميات زائدة يمكن أن يؤدي إلى انخفاض قيمة عامل حموضة الأمطار إلى قيم تصل إلى 4 أو أقل.

الجدول 2.5 أجناس النتروجين والكبريت الموجودة في الجو

	نسب(*) المزج التقريبية في الجو (ppbv)	مدد المكوث التقريبية في الجو (يوم)	المصدر
أجناس النتروجين			
أكاسيد النتروجين NO_x	$1 \leftarrow 10$ (مدن) 0.1−1 (أماكن نائية)	0.2 (مدن في الصيف) حتى 10 (أماكن نائية في الشتاء)	وقود أحفوري، احتراق كتلة حيوية، برق، تفكُّك حيوي.
الأمونيا NH_3	0.1−1	2−70	فضلات حيوانية، أسمدة، تفكُّك حيوي.

أجناس الكبريت			
أكاسيد الكبريت SO_2	0.3−0.01	5−3	وقود أحفوري، احتراق
			كتلة حيوية، فلز الكبريتيد.
كبريتيد	0.3−0.05	2−1	تربة مغمورة، أرض
الهدروجين H_2S	0.5−0.02	50 تقريباً	مبلولة.
كبريتيد الكربون CS_2	0.07−0.01	1 تقريباً	تربة مغمورة، أرض
كبريتيد ثنائي الميثيل			مبلولة.
	0.5−0.3	2500−200	المحيطات.
$(CH_3)_2S$			
كبريتيد			المحيطات، التربة.
الكربونيل COS			المحيطات، التربة.
مركابتان			المحيطات، التربة.
المثيل CH_3SH			
ثنائي كبريتيد ثنائي المثيل			
CH_3SSCH_3			

(*) نسب المزج تخص المناطق غير الملوَّثة إلا إذا ذُكر العكس، والبيانات مقتبسة من مصادر مختلفة.

2.5 تكوين حمض النتريك في الغلاف الجوي

Atmospheric production of nitric acid

ليست سلسلة التفاعل الرئيسية التي تسهم في تكوين حمض النتريك معقدة، وقد جرت مناقشتها سابقاً في الفصلين الثالث والرابع. فهي تبتدئ بانبعاثات أكسيد النتروجين التي تصدر عن سيرورات الاحتراق في المقام الأول. وعندما تكون درجة حرارة الاحتراق عالية، يأتي معظم النتروجين من الجو، ويأتي بعضه من مركبات النتروجين العضوية الموجودة في أنواع الوقود التي من قبيل الخشب. وتنطلق مقادير صغيرة من أكسيد النتروجين على شكل نواتج ثانوية حين نترتة المتعضيات المكروية للتربة، وهذه سيرورة تتعزَّز في البيئة المدارية الحارة. ويُضيف البرق الكثير الشيوع في المناطق المدارية مقادير صغيرة أيضاً إلى محتوى الجو من أكسيد النتروجين.

كيمياء أكسيد النتروجين في أثناء النهار

(Daytime nitrogen oxide chemistry)

يتأكسد أكسيد النتروجين بـــ O_2 أو O_3 أو $ROO\bullet$ (R هي أي مجموعة ألكيل alkyl). على سبيل المثال:



$$\bullet NO + O_3 \rightarrow \bullet NO_2 + O_2 \qquad (1.5)$$

ثم يُسهم ثاني أكسيد النتروجين الناتج بهذه الطريقة في تكوين الأوزون وجذر الهدروكسيل، ولذا يُعتبر مسؤولاً (جزئياً) عن ابتداء سلسلة تكوين ضباب دخاني كيميائي ضوئي. ويُعاد توليد أكسيد النتروجين في أثناء السيرورة، وبذلك يُسهم مرة أخرى في تكوين مزيد من الأوزون والضباب الدخاني. إلا أن الشيء الجيد هو أن أعمار مركّبات أكاسيد النتروجين في الجو محدودة، ولولا ذلك لاستمر وتزايد حدوث الضباب الدخاني. أما الجانب السيئ فهو أن الآلية الرئيسية لإزالتها من الجو تتضمن تحويلها إلى حمض النتريك بأكسدة ثاني أكسيد النتروجين بواسطة جذر الهدروكسيل:



$$\bullet NO_2 + \bullet OH + M \rightarrow HNO_3 + M \qquad (2.5)$$

M هي طرف ثالث. أما قيمة ثابت معدل التفاعل الذي هو من المرتبة شبه الثانية (pseudo second-order) فتساوي $1.2\times10^{-11}(T/298)^{-1.6}\text{cm}^3\ \text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$. ونظراً إلى أن التفاعل 2.5 يتضمن مادة بادئة مكونة جزئياً بواسطة سيرورة كيميائية ضوئية، يكون تفاعلاً نهارياً إلى حد بعيد.

المثال 2.5 معدل تحويل ثاني أكسيد النتروجين إلى حمض النتريك

بافتراض أن تركيز جذر الهدروكسيل ثابت ويساوي $2\times10^6\,\text{molecules cm}^{-3}$، وأن درجة الحرارة تساوي 20°C، ما مقدار عمر النصف للـــ NO_2 في التفاعل السابق؟

$$\text{Rate} = k_2[NO_2][OH]$$

k_2 هو ثابت المعدل من المرتبة شبه الثانية، لذا:

$$\text{Rate} = k_1[NO_2]$$

$$k_1 = k_2[OH] = 1.2\times10^{-11}(293/298)^{-1.6}\times2\times10^{6}$$

$$\text{Rate} = 2.5\times10^{-5}\,s^{-1}$$

ومنه يكون عمر النصف:

$$\text{Half-life} = 0.693/(2.5\times10^{-5}) = 2.8\times10^{4}\ s = 7.8\,h$$

كيمياء الليل (Night-time chemistry)

بعد الغروب، تصبح سلسلة من التفاعلات الأخرى أكثر أهمية لتكوين حمض النتريك. وهي تتضمن جذر النترات الذي يتكوَّن في أثناء النهار والليل، لكنه يتراكم في الليل فقط بسبب توقُّف التفكيك الضوئي. يُعطى تفاعل تكوين جذر النترات بـــ:



$$\bullet NO_2 + O_2 \rightarrow \bullet NO_3 + O_2 \qquad (3.5)$$

يمكن لهذا الجذر أن يدخل في عدة تفاعلات. وهو يتدمَّر إلى حد ما بتفاعلات مع مركَّبات NO_x :



$$\bullet NO_3 + \bullet NO_2 \rightarrow \bullet NO + \bullet NO_2 + O_2 \qquad (4.5)$$



$$\bullet NO_3 + \bullet NO \rightarrow 2NO_2 \qquad (5.5)$$

وعلى غرار الهدروكسيل، تُمكن إضافة جذر النترات إلى الأوليفينات:



$$\bullet NO_3 + C_nH_{2n} \rightarrow \bullet C_nH_{2n}NO_3 \qquad (6.5)$$

ونظراً إلى أن الناتج هو جذر أيضاً، يكون عرضة إلى مزيد من التفاعلات. وعادة، تؤدي إضافة جذر النترات إلى إضافة سريعة للأكسجين.

وعلى غرار الهدروكسيل أيضاً، يبتدئ جذر النترات سلاسل تفاعلات بانتزاع الهدروجين أولاً. في هذه الحالات، يتكوَّن حمض النتريك:



$$\bullet NO_3 + RCHO \rightarrow RC\dot{O} + HNO_3 \qquad (7.5)$$ مع الألديهيدات



$$\bullet NO_3 + RH \rightarrow \bullet R + HNO_3 \quad \text{(8.5)}$$ مع الألكانات

يمثل R في كل من التفاعلين 7.5 و 8.5 مجموعة ألكيل alkyl group. وتشارك جذور الألكيل الناتجة جزئياً في مزيد من التفاعلات، ومنها إضافة الأكسجين.

يُعطي تفاعلان سريعان يدخل فيهما جذر النترات وثاني أكسيد النتروجين خماسي أكسيد النتروجين الثنائي ثم حمض النتريك:



$$\bullet NO_3 + \bullet NO_2 \rightleftharpoons N_2O_5 \quad \text{(9.5)}$$



$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 \quad \text{(10.5)}$$

وفي كثير من الحالات البيئية، يدخل معظم أكاسيد النتروجين الجوية ليلاً في التفاعلات 3.5 و 9.5 و 10.5، وهذه وسيلة إضافية لإزالة مكوِّنات الضباب الدخاني الأولية تلك وتكوين حمض النتريك. ويتحول جزء صغير من أكاسيد النتروجين في النهاية إلى بان PAN بالتفاعل:



$$RC(O)OO\bullet + \bullet NO_2 \rightarrow RCOO_2NO_2 \quad (PAN) \quad \text{(11.5)}$$

إزالة حمض النتريك (Removal of nitric acid)

يُزال حمض النتريك من الجو بالتساقط المبلول أو الجاف، ولذا يكون أحد المساهمين الرئيسيين في حموضة المتساقطات. وهو يتفاعل أيضاً إلى حدٍّ ما مع الأمونيا التي تأتي في المقام الأول من المتطايرات من الأسمدة النتروجينية واليوريا (urea) الموجودة في بول الحيوانات ومصادر النتروجين المُختزلة العضوية الأخرى:



$$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3 \quad \text{(12.5)}$$

ويمكن لنترات الأمونيوم أن تعمل باعتبارها نوى تتكاثف عليها قطيْرات الماء، أو تتساقط بوصفها جزءاً من المعلقات الصلبة. سوف ندرس هذه المسألة بتفصيل أكبر في الفصل السادس.

النقطة 2.5 حمض النتريك هو واحد من مكوِّنات تحميض المتساقطات الهامة، وهو ينتُج من أكاسيد النتروجين التي تأتي من تفاعلات الاحتراق إلى حدٍّ بعيد.

3.5 تكوين حمض الكبريت في الغلاف الجوي

(Atmospheric production of sulfuric acid)

أكسدة أجناس الكبريت المُختزلة

(Oxidation of reduced sulfur species)

إن سيرورة تكوين حمض الكبريت أكثر تعقيداً من سيرورة تكوين حمض النتروجين. فسلسلة التفاعل يمكن أن تبتدئ بطيف واسع من مركَّبات الكبريت المُختزلة والمؤكسَدة جزئياً ذات المنشأ الطبيعي بمعظمها. ويحتوي كبريتيد الهدروجين وكبريتيد الكربونيل وثنائي كبريتيد الكربون ومركابتان المثيل methyl mercaptan وكبريتيد ثنائي المثيل وثنائي كبريتيد ثنائي الميثيل، على الكبريت في أدنى حالة أكسدته (2−). وتنطلق هذه المركَّبات من المحيطات ومن التربة في ظروف اختزال نتيجة لسيرورات حيوية مكروية متنوعة، سوف نناقش بعض سمات تكوينها في الفصل الخامس عشر. وتعزِّز درجات الحرارة العالية الأنشطة الحيوية المكروية، ولذا يكون انبعاث مركَّبات الكبريت المُختزلة كبيراً في المناطق المدارية على وجه الخصوص.

وبعد وصول مركَّبات الكبريت إلى الجو مباشرة تبدأ سلسلة التفاعلات. ويتأكسد كبريتيد الهدروجين وثنائي كبريتيد الكربون وكبريتيد الكربونيل بواسطة الهدروكسيل معطية جذر التيونيل (•SH) thionyl بوصفه ناتجاً أولياً:



$$H_2S + \bullet OH \rightarrow H_2O + \bullet SH \qquad (13.5)$$



$$CS_2 + \bullet OH \rightarrow COS + \bullet SH \qquad (14.5)$$



$$COS + \bullet OH \rightarrow CO_2 + \bullet SH \qquad (15.5)$$

ومن بين مركَّبات الكبريتيد الثلاثة، يتفاعل كبريتيد الهدروجين وكبريتيد الكربون بسرعة. أما كبريتيد الكربونيل COS الذي ينبعث مباشرة من المحيطات أو يتكوَّن بأكسدة ثنائي كبريتيد الكربون، فهو مستقر حركياً نسبياً فيما يخص تفاعل الأكسدة 15.5.

ويؤدي المزيد من أكسدة اليونيل إلى تكوين ثاني أكسيد الكبريت:



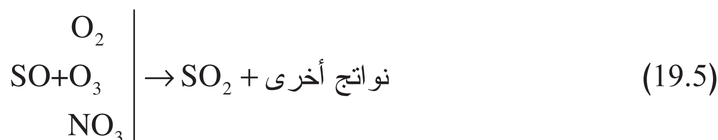
$$\bullet SH + O_2 \rightarrow SO + \bullet OH \qquad (16.5)$$



$$\bullet SH + O_3 \rightarrow SHO\bullet + O_2 \qquad (17.5)$$

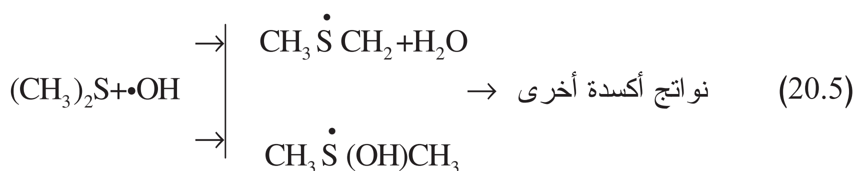


$$SHO\bullet + O_2 \rightarrow SO + HOO\bullet \qquad (18.5)$$



$$SO + \left.\begin{matrix} O_2 \\ O_3 \\ NO_3 \end{matrix}\right| \rightarrow SO_2 + \text{نواتج أخرى} \qquad (19.5)$$

وتولِّد العوالق النباتية المركَّبة ضوئياً (phytoplankton) التي تعيش عند سطح الماء في المحيطات مقداراً كبيراً من كبريتيد ثنائي المثيل، وهو من الناحية الكمية أكثر مركَّبات الكبريت المُرجَعة أهمية التي تنطلق إلى الغلاف الجوي. ويتفاعل جذر الهدروكسيل مع كبريتيد ثنائي المثيل بانتزاع أو إضافة الهدروجين:



$$(CH_3)_2S + \bullet OH \left|\begin{matrix} \rightarrow CH_3\dot{S}CH_2 + H_2O \\ \\ \rightarrow CH_3\dot{S}(OH)CH_3 \end{matrix}\right. \rightarrow \text{نواتج أكسدة أخرى} \qquad (20.5)$$

تتضمن نواتج الأكسدة الأخرى أكسيد كبريت ثنائي المثيل dimethylsufoxide وحمض كبريتيك الميثان methane sulfonic acid، وقد وُجِد كلاهما في المعلقات الجوية فوق البحار. ويتكوَّن أيضاً ثاني أكسيد الكبريت. إلا أن مسارات وآليات سلاسل التفاعل المعقَّدة تلك لم تتحدَّد حتى الآن على نحو واضح.

وبواسطة هذه السيرورات يمكن لجميع مركَّبات الكبريت المُرجَعة أن تتأكسد، وأحد نواتج الأكسدة الرئيسية هو ثاني أكسيد الكبريت الذي يتحوَّل في النهاية إلى حمض الكبريت. وفي المناطق البعيدة عن الأنشطة البشرية، تُعتبر مركَّبات الكبريت المُرجَعة المنبعثة، وخاصة كبريتيد ثنائي المثيل، المصدر الرئيسي لثاني أكسيد الكبريت الذي يُؤدي إلى فرط حموضة المعلَّقات والمتساقطات الجوية.

وينطلق ثاني أكسيد الكبريت أيضا بكميات كبيرة في الجو مباشرة في أثناء استخلاص الكبريت من فلزاته واحتراق الوقود الأحفوري. وهذا المصدر البشري الإضافي هو الذي يؤدي إلى الحموضة الزائدة في بعض المناطق القارية التي تزدحم بالأنشطة الصناعية.

أكسدة ثاني أكسيد الكبريت بتفاعلات متجانسة

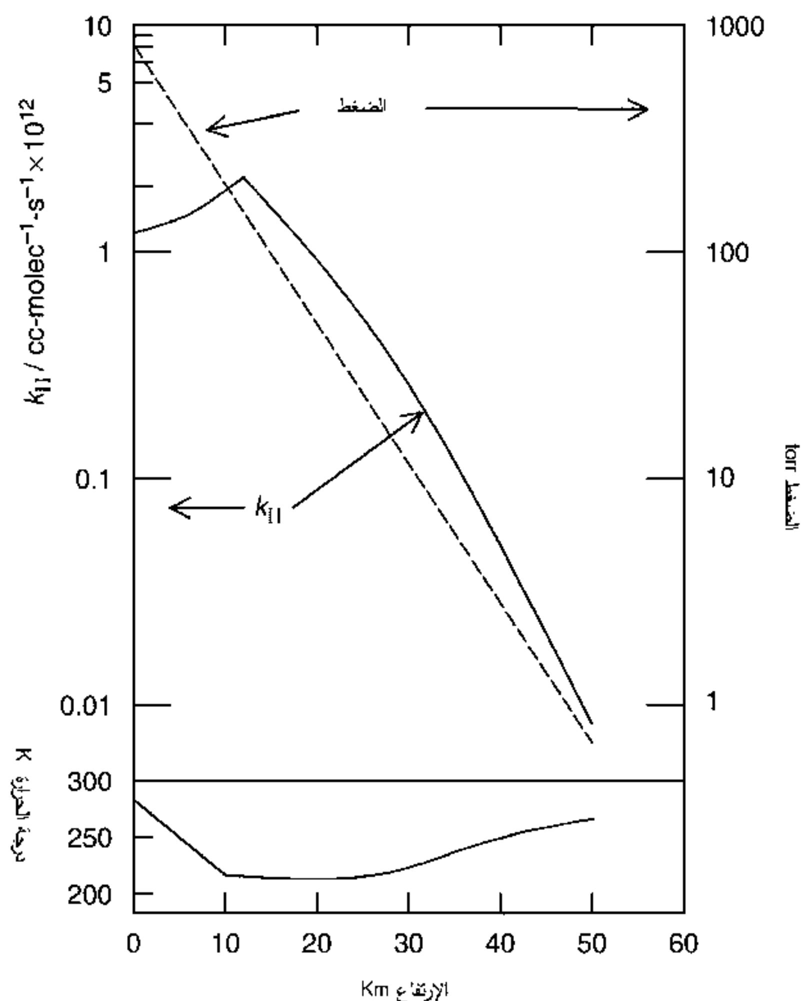
(Oxidation of sulfur dioxide by heterogeneous reaction)

ينتُج حمض الكبريت من ثاني أكسيد الكبريت بواسطة سلسلتين منفصلتين من السيرورات على الأقل. تحصل السلسلة الأولى على نحو متجانس في الطور الغازي وتبدأ غالباً بالتفاعل 21.5 الذي يمثِّل الخطوة المحدِّدة للمعدَّل:



$$SO_2 + {\bullet}OH + M \rightarrow HO\dot{S}O_2 + M \qquad (21.5)$$

وفقا لما هو مبيَّن، هذا تفاعل من المرتبة الثالثة. لكن في الجزء الأسفل من التروبوسفير، حيث يكون تركيز الجسم الثالث M، الذي يتألَّف بمعظمه من النتروجين الثنائي والأكسجين الثنائي، كبيرا، يُصبح التفاعل من المرتبة شبه الثانية. لذا يتناقص ثابت معدل المرتبة الثانية مع تناقص الضغط حين الصعود إلى ارتفاعات عالية في التروبوسفير والستراتوسفير. إلا أن عاملاً ثانياً يجب أن يُؤخذ في الحسبان حين تحديد ثابت المعدَّل. فعلى غرار كثير من التفاعلات الأخرى بين جذر وجذر، وبين أيون وجزيء التي تتضمن أجناساً بسيطة، تكون طاقة تفعيل هذا التفاعل التركيبي سالبة. لذا فإن انخفاض درجة الحرارة مع زيادة الارتفاع في التروبوسفير يَؤدي بذاته إلى زيادة في ثابت معدَّل التفاعل. يبيِّن الشكل 1.5 أفضل تخمينات ثابت معدل المرتبة الثانية حين ضم عاملي درجة الحرارة والضغط معاً.



الشكل 1.5: تغيُّرات ثابت معدل المرتبة الثانية لتكوين $HO\dot{S}O_2$ بدلالة الارتفاع في الجو السفلي والجو الأوسط القريب. الشكل مقتبس من:

J. G. Calvert and W.R. Stockwell, "Mechanisms and Rates of the Gas-phase Oxidations of Sulfur Dioxide and Nitrogen Oxides in the Atmosphere," in: A. H. Legge and S.V. Krupa, eds., *Acidic Deposition: Sulphur and Nitrogen Oxides: The Alberta Government/Industry Acidic Deposition Research Program* (ADRP) (Chelsea, Mich.: Lewis Publishers, 1990).

ثم يمكن للجذر $HO\dot{S}O_2$ أن يدخل في عدد من التفاعلات السريعة نسبياً يُؤدي بعضها إلى تكوين حمض الكبريت. وأبسط وأهم سيرورة لتكوين الحمض هي:



$$HO\dot{S}O_2 + O_2 + M \rightarrow HOO\bullet + SO_3 + M \qquad (22.5)$$

ويلي هذا التفاعل انحلال في الماء لتكوين حمض الكبريت:



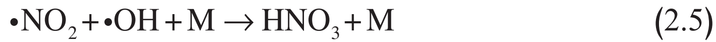
$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \qquad (23.5)$$

ويتفاعل جذر الهدروكسيل الناتج في التفاعل الأول مع أكسيد النتروجين:



$$NO + HOO\bullet \rightarrow NO_2 + \bullet OH \qquad (24.5)$$

ويُشارك ثاني أكسيد النتروجين وجذر الهدروكسيل في سلسلة تكوين حمض النتريك:



$$\bullet NO_2 + \bullet OH + M \rightarrow HNO_3 + M \qquad (2.5)$$

الذي ذكرناه في المقطع السابق. ويتفاعل جزء من جذور الهدروكسيل مع مزيد من ثاني أكسيد الكبريت ، ولذا تكون سلسلة التفاعلات 21.5–24.5 سلسلة ذاتية التسارع.

ثمة سلاسل تفاعل متجانسة أخرى أقل أهمية من الناحية الكمية تُعطي حمض الكبريت ابتداء من ثاني أكسيد الكبريت، ومنها التفاعل المباشر مع الأكسجين الذري. يشابه ثابت معدل التفاعل بين ثاني أكسيد الكبريت والأكسجين الذري ذاك الخاص بالتفاعل مع جذر الهدروكسيل، إلا أن نسبة مزج الأكسجين الذري في التروبوسفير تقل بمرتبتَيْ كِبَر تقريبا عن تلك التي للهدروكسيل.

أكسدة ثاني أكسيد الكبريت بتفاعلات غير متجانسة

(Oxidation of sulfur dioxide by heterogenous reactions)

رأينا في الفصل الثالث سلسلة من التفاعلات غير المتجانسة تؤدي إلى نقص واسع النطاق في أوزون الستراتوسفير في أثناء الربيع القطبي. وعلى غرار ذلك يمكن إنتاج حمض الكبريت بسيرورة غير متجانسة حينما تكون المتفاعلات اللازمة متوفِّرة في قُطيْرات الغيم.

بالابتداء مرة أخرى بثاني أكسيد الكبريت، تحصل التفاعلات التالية:

$$K_{\mathrm{H}} = 1.81\times10^{-5}\ \mathrm{mol\,L^{-1}\,Pa^{-1}} \qquad (25.5)$$



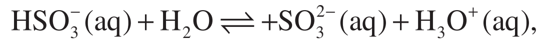
$$\mathrm{SO_2}(g) \rightleftharpoons \mathrm{SO_2(aq)}$$

$$K_{\mathrm{a1}} = 1.72\times10^{-2}\ \mathrm{mol\,L^{-1}} \qquad (26.5)$$



$$\mathrm{SO_2(aq) + 2H_2O \rightleftharpoons HSO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)},$$

$$K_{\mathrm{a2}} = 6.43\times10^{-8}\ \mathrm{mol\,L^{-1}} \qquad (27.5)$$



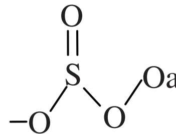
$$\mathrm{HSO_3^-(aq) + H_2O \rightleftharpoons +SO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)},$$

وعلى غرار ثاني أكسيد الكربون، تعتمد قابلية انحلال ثاني أكسيد الكبريت في الماء على عامل الحموضة pH، لكنها أكبر كثيراً على كامل مجال عامل الحموضة. فإذا كانت نسبة المزج الجوية لثاني أكسيد الكبريت تساوي 10 ppbv عند ضغط يساوي P°، كانت قابلية انحلاله في الماء $2.2\times10^{-6}\ \mathrm{mol\,L^{-1}}$ عندما يساوي عامل حموضة المعلقات الجوية 4.0، و $2.2\times10^{-3}\ \mathrm{mol\,L^{-1}}$ عندما يساوي 7.0. إن قابلية الانحلال في الماء هي واحد من العوامل التي تؤثِّر في معدل التفاعل غير المتجانس. وتحصل أكسدة أجناس الكبريت ضمن قُطيْرات الماء. وأهم المؤكسدات هو فوق أكسيد الهدروجين، وهو مادة كيميائية نسبة مزجها الجوية تساوي 1 أو 2 ppbv وتنحل في الماء بسهولة ($K_{\mathrm{H}} = 7.0\times10^{-1}\,\mathrm{mol\,L^{-1}\,Pa^{-1}}$):

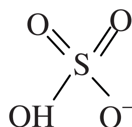


$$\mathrm{HSO_3^-(aq) + H_2O_2(aq) \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} HOOSO_2^-(aq) + H_2O} \qquad (28.5)$$

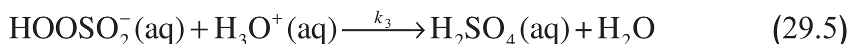
ويتخذ فوق أكسيد أول الكبريتيت peroxymonosulfite الصيغة:



التي يتغيَّر ترتيبها بسهولة لتكوين كبريتات الهدروجين $\mathrm{HSO_4^-}$ ذي البنية التالية:



وفي الصيغة ذات البروتونات، تمثِّل كبريتات الهدروجين حمض الكبريت. لذا تُعطي إضافة البروتونات ما يلي:



$$HOOSO_2^-(aq) + H_3O^+(aq) \xrightarrow{k_3} H_2SO_4(aq) + H_2O \qquad (29.5)$$

يُحسب معدل إنتاج حمض الكبريت بأكسدة ثاني أكسيد الكبريت بواسطة فوق أكسيد الهدروجين في ظروف الحالة الثابتة وفق الطريقة التالية بناء على التفاعل 29.5:

$$\frac{d[H_2SO_4]}{dt} = k_3[HOOSO_2^-]\,[H_3O^+] \qquad (30.5)$$

بافتراض تركيز ثابت للـــ HSO_4^-، يكون:

$$\frac{d[HOOSO_2^-]}{dt} = 0$$

$$= k_1[HSO_3^-]\,[H_2O_2] - k_2'[HOOSO_2^-] - k_3[HOOSO_2^-]\,[H_3O^+] \qquad (31.5)$$

في العلاقة 31.5، $[H_2O] \gg [HOOSO_2^-]$، ولذا يكون $k_2' = k_2[H_2O]$ ثابتَ معدل مرتبة شبه أولى:

$$k_1[HSO_3^-]\,[H_2O_2] = [HOOSO_2^-](k_2' + k_3[H_3O^+]) \qquad (32.5)$$

$$[HOOSO_2^-] = \frac{k_1[HSO_3^-]\,[H_2O_2]}{k_2' + k_3[H_3O^+]} \qquad (33.5)$$

بتعويض المعادلة 33.5 في 30.5 ينتُج المعدل:

$$\text{rate} = \frac{d[H_2SO_4]}{dt} = \frac{k_1 k_3[HSO_3^-]\,[H_2O_2][H_3O^+]}{k_2' + k_3[H_3O^+]} \qquad (34.5)$$

أما قيم ثوابت المعدّل فتساوي[1]: $k_1 = 5.2\times10^6\ \text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ و $k_2'/k_3 = 10^{-1}$.

---

[1] L. R. Martin, "Kinetic Studies of Sulfite Oxidation in Aqueous Solution," in: Jack G. Calvert, ed., *SO_2, NO, and NO_2 Oxidation Mechanisms: Atmospheric*=

وعندما يكون $pH > 2$ ، يكون $k_3[H_3O^+] \ll k_2^{'}$ ، ويُعطى المعدّل بـــ:

$$rate = \frac{k_1 k_3}{k_2^{'}}[HSO_3^-]\,[H_2O_2][H_3O^+] \qquad (35.5)$$

باستعمال معادلات K_H (انظر الفصل الحادي عشر) و K_{a1} ينتُج:

$$[H_3O^+][HSO_3^-] = K_H\, K_{a1} P_{SO_2} \qquad (36.5)$$

$$rate = \frac{k_1 k_3 K_H K_{a1}}{k_2^{'}}[H_2O_2]P_{SO_2} \qquad (37.5)$$

$$= k^{'}\ [H_2O_2]P_{SO_2} \qquad (38.5)$$

ينطبق قانون المعدل هذا على الحالات التي تكون فيها قيمة عامل الحموضة بين 2 و 5 تقريباً ويكون كبريتيت الهدروجين HSO_3^- هو جنس الكبريت IV المائي الرئيسي. ضمن هذا المجال، تكون أكسدة ثاني أكسيد الكبريت بفوق أكسيد الهدروجين هي الآلية المهيمنة ويكون معدل التفاعل مستقلاً عن عامل الحموضة تقريباً. وتحت القيم $pH \sim 2$ ، يتناقص المعدل بسبب تزايد قيمة مقام المعادلة 34.5. وعند قيم pH أعلى، يُصبح الكبريتيت SO_3^{2-} جنس الكبريت المهيمن، ويتناقص معدل الأكسدة بواسطة هذا المؤكسِد لأنه لا يتفاعل مع فوق أكسيد الهدروجين.

ويتضمن مسار آخر غير متجانس الأوزونَ مؤكسِداً. في هذا الحالة يكون كل من كبريتيت الهدروجين وأيونات الكبريتيت قابلين للأكسدة:



$$HSO_3^-(aq) + O_3 \rightarrow SO_4^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) + O_2 \qquad (39.5)$$



$$SO_3^{2-}(aq) + O_3 \rightarrow SO_4^{2-}(aq) + O_2 \qquad (40.5)$$

في التفاعلات القائمة على الأوزون، وبأخذ السيرورات السابقة في الحسبان، يكون فوق أكسيد الهدروجين هو المؤكسِد الرئيسي عندما PH<5.5 ، ويكون الأوزون أكثر أهمية عند قيم عامل الحموضة الأخرى. وتبعاً لتوفُّر المواد المؤكسِدة، يمكن

Considerations, Acid Precipitation Series; v. 3 (Boston, MA: Butterworth = Publishers, 1984).

للتفاعلات غير المتجانسة أن تُساهم في أكسدة ثنائي أكسيد الكبريت بمقدار أكبر مما تساهم به سيرورات الطور الغازي.

التعزيز التحفيزي لأكسدة ثاني أكسيد الكبريت

(Catalytic enhancement of oxidation of sulfur dioxide)

لا يستطيع الأكسجين الثنائي (dioxygen) وحده أكسدة الكبريتيت في محلول مائي إلا ببطء شديد. إلا أن وجود مقادير ضئيلة من بعض الأيونات المعدنية يُحفِّز التفاعل. ومن المعادن التي وُجِد أنها تزيد من معدَّل التفاعل الحديد (II) و (III) والمنغنيز (II) والنحاس (II) والكوبالت (III). وفي الماء المحمَّض، تذوب تراكيز صغيرة من هذه المعادن، وتصبح هذه الأجناس الذائبة عوامل تحفيز. وحتى في حالات القيم العالية لعامل الحموضة pH التي تكون فيها معادن من قبيل الحديد III غير قابلة للانحلال، يحصل التحفيز القائم على السطح. وقد وُجِد أن مواد صلبة أخرى، من قبيل جسَيْمات الكربون، تزيد من معدل الأكسدة بالأكسجين الجزيئي. لكن حتى بوجود التحفيز، فإن أكسدة ثاني أكسيد الكبريت بالأكسجين الثنائي في محلول مائي قد تمثِّل إسهاماً صغيراً نسبياً مقارنة بمسارات الأكسدة الأخرى. ويمكن للأيونات المعدنية أيضاً أن تعزِّز معدَّل التفاعل غير المتجانس لثاني أكسيد الكبريت بواسطة فوق أكسيد الهدروجين والأوزون.

مصائر أخرى لمركَّبات الكبريت الجوية

(Alternative fates of atmospheric sulfur compounds)

أشرنا سابقاً إلى أن كبريتيد الكربونيل منيع تماماً على الأكسدة بجذر الهدروكسيل. ومن الصعب تحديد عمره في الجو الذي قُدِّر بمدة بين 0.5 و7 سنوات. ونتيجة لذلك، يُعتبر انتشار هذا الجنس المحتوي على الكبريت في الستراتوسفير سيرورة إزالة هامة. ففي الستراتوسفير، يمكن أن يخضع إلى أكسدة كيميائية ضوئية لتكوين ثاني أكسيد الكبريت، وفي النهاية أيون الكبريتات السالب، وهو مكوِّن هام من المعلَّقات الموجودة في الستراتوسفير. ويمكن للأنشطة البركانية أن تكون وسيلة يُحقن بها ثاني أكسيد الكبريت مباشرة في الستراتوسفير، وهذا ما يزيد تركيز المعلَّقات فيه ويؤدي إلى انخفاض ملحوظ في درجة حرارة الأرض من خلال الحجب المادي لأشعة الشمس.

وتشارك مركَّبات الكبريت الموجودة في الستراتوسفير أيضاً في السيرورات الكيميائية ذات العواقب البيئية المختلفة، ومن أمثلتها ما خلَّفته ثورة بركان جبل بيناتوبو في الفلبين.

البراكين: ثورة بركان جبل بيناتوبو في عام 1991

(Volcanoes-the 1991 eruption of Mount Pinatubo)

يقع جبل بركان بيناتوبو على بعد 100 كيلو متر من شمال غرب مدينة مانيلا في الفلبين. وبعد هدوء دام 635 عاماً، ثار البركان ثورة هائلة وبلغت مقذوفاتُه أوجَها في 14 و15 يونيو (حزيران). وانطلق منه نحو $7\,km^3$ من الصُهارة على شكل حمم بركانية ورماد صعد في الجو. وكان ثمة تساقط للرماد الثقيل وصل حتى نحو 40 كيلو متراً من موقع البركان، وحمل الإعصار الاستوائي المسمى يونيا (Yunya)، الذي حصل بعد ثورة البركان بقليل، غباراً صلباً ناقلاً إياه إلى مناطق بعيدة مثل تايلاند وسنغافورة. واحتوى الرماد المكوَّن من خفَّان من الكلس القلوي على بلورات أنهيدريت ($CaSO_4$)، وهذا ما يشير إلى وجود تراكيز عالية من الكبريت في الصُهارة البركانية.

إضافة إلى الرماد، كان ثمة انبعاث لكميات كبيرة من غازات تقع تراكيبها ضمن طائفة الكربون–أكسجين–هدروجين–كبريت. وكان بين الغازات الرئيسية بخار الماء وثاني أكسيد الكربون مع نحو 20 ميغا طن من ثاني أكسيد الكبريت (يساوي هذا المقدار، الذي يحتوي على نحو 10 ميغا طن من الكبريت، نحو عُشْر انبعاثات ثاني أكسيد الكبريت السنوية الناجمة عن الأنشطة البشرية في العالم. انظر الجدول 5.5). ووصلت الغازات إلى الستراتوسفير عند ارتفاعات تمتد بين 20 و 30 كيلو متراً، وتحوَّل ثاني أكسيد الكبريت مع مرور الوقت إلى معلَّقات مائية من حمض الكبريت. وتحركت غيمة المعلَّقات نحو الشمال الغربي وأمكن رصدها في أماكن بعيدة جداً في منطقة غرينلاند–آيسلاند في بداية يناير (كانون الثاني) عام 1992. وعملت سيرورات مختلفة على تبديد الغيمة على مدى 1-3 سنوات.

وعُزي عدد من المفاعيل البيئية إلى تلك المعلَّقات. فقد حجبت غيمة الجسَيْمات المنتشرة أشعة الشمس، ولوحِظ انخفاض وسطي، لكن غير متجانس، في درجة حرارة الأرض خلال العامين التاليَيْن لثورة البركان. وكان ثمة دليل على أن تدمير الأوزون قد

تسارع، خاصة ضمن الدوَّامات القطبية، ونُسب ذلك إلى تزايد تحوُّل خماسي أكسيد النتروجين الثنائي إلى حمض النتريك (التفاعل 10.5)، وهو تفاعل يحصل بسهولة على سطوح بلورات جليد حمض الكبريت. ونتيجة لإزالة أكاسيد النتروجين من الستراتوسفير، تناقص ميل ثاني أكسيد النتروجين إلى التفاعل مع أول أكسيد الكلور (التفاعل 52.3). وعزَّز ذلك دورة التحفيز الكلورية لتدمير الأوزون وأدى إلى تخفيض تراكيز الأوزون.

كان مقدار ثاني أكسيد الكبريت المنبعث من البركان أكبر من أن يكون قد انبعث من الصُهارة في وقت الثورة. ويُعتقد بأن انبعاثات لمقادير كبيرة من البخار قد سبقت ثورة البركان. تحصل هذه الانبعاثات على نحو متكرر في مواقع أخرى في البحر وعلى اليابسة، وهي لا تقترن دائماً بثورات بركانية كارثية. ووفقاً لما أشرنا إليه في بداية هذا الكتاب، حصل هذا النوع من انبعاثات الغازات طوال تاريخ الأرض، وأدى إلى تكوين غلاف جو كوكبنا الفريد. إن معظم ماء الأرض، إن لم نقل كله، كان قد تكوَّن بهذه الطريقة.

النقطة الرئيسية 3.5 يأتي حمض الكبريت الموجود في المتساقطات الجوية من عدد من المواد الأولية الكيميائية، منها ثاني أكسيد الكبريت الذي ينطلق مباشرة إلى الجو من أنشطة بشرية عادة، ومن مركَّبات كبريت مُختزلة ذات منشأ طبيعي. وتتأكسد المواد الأخيرة لتُعطي ثاني أكسيد الكبريت، وذلك بجذر الهدروكسيل الذي يمثِّل عامل الأكسدة الرئيسي. وينحل ثاني أكسيد الكبريت في قطيْرات الماء حيث يتعرض إلى مزيد من الأكسدة ليُعطي حمض الكبريت بواسطة عدة سيرورات متجانسة وغير متجانسة.

4.5 عوامل التحميض في المتساقطات
(Acidifying agents in precipitation)

يتضمن الجدول 1.5 لائحة الأيونات الرئيسية الموجودة في المتساقطات والمعروفة جيداً. ووفقاً لما ذكرناه، تُمثِّل أيونات الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم والمغنيزيوم أيونات موجبة لأسس قوية، وتمثِّل أيونات الكلور والنترات والكبريتات أيونات سالبة لحموض قوية. بذلك تكون تلك الأجناس جميعاً طبيعية بذاتها، ولذا فإن

الأيونات الرئيسية الوحيدة التي تُخِل بالتوازن الحمضي الأسُسي للماء هي أيونات الأمونيوم الهدرونيوم. تُحدِّد فعالية أيون الهدرونيوم طبعاً عامل حموضة المحلول مباشرة. ونظراً إلى أن الأمونيوم حمض ضعيف جداً ($pK_a = 9.25$)، وحتى بوجود فائض قليل من أيونات الهدرونيوم، فإنه ليس قادراً على إعطاء بروتونات، وذا يكون مفعوله في عامل حموضة المتساقطات مهملاً. هذا لا يعني أن الأمونيوم يفتقر إلى المقدرة على تكوين الحموض، بل على النقيض من ذلك، حينما يتوضَّع في التربة أو الماء ضمن ظروف هوائية حيوية، تؤدي أكسدة المتعضيات المكروية له، بغية إنتاج النترات، إلى تكوين أيونَيْ هدرونيوم من كل جزيء منه: متعضيات مكروية



$$NH_4^+(aq) + 2O_2 + H_2O \xrightarrow{\text{متعضيات مكروية}} NO_3^-(aq) + 2H_3O^+(aq) \quad (41.5)$$

في هذه الطريقة المباشرة، يكون الأمونيوم الموجود في المتساقطات مساهماً نشطاً في التحميض. سوف نقول المزيد عن هذا التفاعل الشديد الأهمية الذي يسمى بإزالة النترتة (nitrification) في الفصل الثامن عشر حيث نعالج كيمياء سيرورات التربة.

لقد أشرنا إلى أن أيونات الهدرونيوم في المطر تقترن بحمض النتريك أو حمض الكبريت اللذين يتكوَّنان بالآليات المذكورة آنفاً. ولو كان هذان المكوِّنان المصدرين الوحيدين، لوجب أن يكون ثمة ترابط جيد بين تركيز أيونات الهدرونيوم وتركيز الكبريتات أو النترات. وقد بيَّن الكثير من الدراسات العديدة التي استهدفت تحرِّي المسألة ترابطات ممتازة (ثابت ترابط أكبر من 0.8) لواحدة من العلاقتين أو الأخرى. إلا أن ثمة عدداً من الاستثناءات يشير إلى أن عوامل أخرى، منها تفاوتات الأرصاد الجوية والانبعاثات الأخرى والقرب من المصدر، تستبعد وجود علاقة بسيطة. والمثال الجيد على ذلك هو مناطق براري غرب أمريكا الشمالية حيث يوجد أفضل ترابط لأيون الهدرونيوم، لكن على نحو معاكس، مع أيون الكالسيوم، وهذا ما يدل على تحكُّم اليابسة في التوازن الحمضي الأسُسي للمتساقطات بواسطة معدنيات التربة القلوية.

تعتمد الأهمية النسبية لحمضَيْ النتريك والكبريت على البعد عن المصدر لأن معدل تحوُّل أكاسيد النتروجين إلى حمض النتريك وسرعة توزُّعه أكبر من ذَيْنك اللذين لحمض الكبريت. ويمكن إيضاح ذلك بالمثال التالي الذي يخص خطوة تحديد المعدل في سيرورتي التفاعل المتجانس الرئيسيتين.

المثال 3.5 **معدلات أكسدة الـــ NO_2 و SO_2**

يساوي تركيز ثاني أكسيد النتروجين في الجو $50 \mu g\, m^{-3}$، ويساوي تركيز ثاني أكسيد الكبريت $25 \mu g\, m^{-3}$. وهذان التركيزان شائعان في المناطق المزدحمة صناعياً في غرب أوروبا وشرق أمريكا الشمالية. وتساوي قيمة معقولة لتركيز جذر الهدروكسيل، موسَّطة على 24 ساعة في أشهر الصيف، 1.7×10^{6} molecule cm^{-3}. ويساوي ثابت معدل المرتبة شبه الثانية على سطح الأرض للتفاعل 2.5 المقدار 1.2×10^{-11} cm^{-3} $molecule^{-1} s^{-1}$، ويساوي ذاك الخاص بالتفاعل 21.5 المقدار 1.2×10^{-12} cm^{-3} $molecule^{-1} s^{-1}$، وكلتا القيمتين مقدَّرتان عند $25^{\circ}C$ و P°.

يساوي التركيز الجوي لثاني أكسيد النتروجين:

$$50 \mu g\, m^{-3} = \frac{50 \times 10^{-6}\, g\, m^{-3}}{46\, g\, mol^{-1}} \times 6.02 \times 10^{23}\ molecule\ mol^{-1} \times 10^{-6} m^{3} cm^{-3}$$

$$[NO_2] = 6.5 \times 10^{11}\ molecule\ cm^{-3}$$

ويساوي تركيز ثاني أكسيد الكبريت:

$$25 \mu g\, m^{-3} = \frac{25 \times 10^{-6}\, g\, m^{-3}}{64\, g\, mol^{-1}} \times 6.02 \times 10^{23}\ molecule\ mol^{-1} \times 10^{-6} m^{3} cm^{-3}$$

$$[SO_2] = 2.4 \times 10^{11}\ molecule\ cm^{-3}$$

ويساوي معدل أكسدة ثاني أكسيد النتروجين:

$$\frac{-d[NO_2]}{dt} = K_{NO_2}[NO_2][\bullet OH]$$

$$= 1.2 \times 10^{-11}\ cm^{3}\ molecule^{-1}\ s^{-1} \times 6.5 \times 10^{11}\ molecule\ cm^{-3}$$

$$\times 1.7 \times 10^{6}\ molecule\ cm^{-3}$$

$$= 1.3 \times 10^{7}\ molecule\ cm^{-3}\ s^{-1}$$

$$= 4.8 \times 10^{10}\ molecule\ cm^{-3}\ hour^{-1}$$

يمثِّل العدد الأخير معدل نقص يساوي نحو 7% من التركيز الأصلي لثاني أكسيد النتروجين في ساعة واحدة.

وتُجرى لثاني أكسيد الكبريت حسابات مماثلة. يساوي معدل أكسدة ثاني أكسيد الكبريت:

$$\frac{-d[SO_2]}{dt} = K_{SO_2}[SO_2][\bullet OH]$$

$$= 1.2\times10^{-12}\ cm^3\ molecule^{-1}\ s^{-1}\times2.4\times10^{11}\ molecule\ cm^{-3}$$

$$\times1.7\times10^{6}\ molecule\ cm^{-3}$$

$$= 4.9\times10^{5}\ molecule\ cm^{-3}\ s^{-1}$$

$$= 1.8\times10^{9}\ molecule\ cm^{-3}\ hour^{-1}$$

أي إن المعدل الأولي لتناقص ثاني أكسيد الكبريت يساوي 0.7% تقريباً من التركيز الأصلي في ساعة واحدة.

لاحظ أننا تحرَّيْنا سيرورتي الأكسدة المتجانستين فقط في الحسابات.

بالأخذ في الحسبان لسيرورات الأكسدة هذه وغيرها، ولانبعاث أكسيدي الكبريت والنتروجين من مناطق صناعية، ولحمل الريح للمنبعثات مع نواتج التحوُّلات جميعاً، فقد وُجِد أن نسبة المولية للكبريتات إلى النترات تزداد مع الابتعاد عن المصدر. على سبيل المثال، تساوي النسبة من 1:1 إلى 1:1.5 في هولندا، وهذا مستوى مميِّز لقلب غرب أوروبا الصناعي. وبالتحرُّك نحو الشمال الشرقي مع الريح السائدة، تصبح النسبة 1:2 في جنوب اسكندنافيا، وتصل حتى 1:5 في شمال اسكندنافيا.

النقطة الرئيسية 4.5 يُعتبر حمض النتريك وحمض الكبريت، الناتجين إلى حد بعيد من مصادر الاحتراق في المناطق الصناعية، السببين الرئيسيين لعامل الحموضة pH المنخفض الاستثنائي في المتساقطات من الجو في شتى أنحاء العالم.

5.5 كيمياء المطر والثلج والضباب: أوجه التشابه والاختلاف
(Rain, snow and fog chemistry-similarities and difference)

المطر (Rain)

يختلف تركيب المطر الكيميائي اختلافاً كبيراً تبعاً للموقع الجغرافي ولتأثير السيرورات الطبيعية وتلك التي من صنع البشر في جو ذلك الموقع. وقد أكَّدنا دور مركَّبات النتروجين والكبريت في تحديد حموضة المطر في عدة مناطق. وتوجد عناصر أخرى (ومنها المعادن) في المطر بكميات ضئيلة تبعاً للموقع أيضاً. وتأتي هذه المكوِّنات الضئيلة الأثر من التربة ومن جسَيْمات غبار أخرى يتكاثف الماء عليها لتكوين قطيْرات الغيم. وتعتمد قابلية انحلال المعادن الآتية من تلك المصادر على طبيعة المعدن وعلى الصيغة الأصلية التي وُجِد بها. فالمعادن ذات الحاضنة المعدنية السليكاتية لا تنحل بالماء البتة تقريباً. ومع أن جسَيْمات الحديد (III) وأكسيد الألمنيوم المائي (ذات المنشأ الترابي أيضاً) التي لا تنحل في الماء توجد في قُطيْرات الماء، فإنها تعمل كالمنظِّفات بمراكمة الأجناس الكيميائية المختلفة على سطوحها. لذا يمكن للمقادير الكبيرة من هذه الجسَيْمات الصلبة أن تمنع انحلال المعادن الأخرى. أما عامل حموضة المطر فهو عامل آخر يحدِّد قابلية انحلال المعادن التي يصبح معظمها أكثر قابلية للانحلال في الماء حين ازدياد حموضته.

الضباب (Fog)

على غرار المطر، تحتوي قطيْرات الماء في الضباب والسديم (fog) على أجناس كيميائية متراكمة في الغلاف الجوي. ويشابه تركيب القُطيْرات هنا تركيب ماء المطر، إلا أن تراكيز المكوِّنات تميل إلى أن تكون أعلى في الضباب بسبب قربه من سطح الأرض حيث تكون مستويات الغازات والأجناس الملوِّثة الأخرى أعلى عادة. وأحد

أكثر أمكنة العالم ضباباً هو خليج فَندي على الساحل الشرقي لكندا بين نوفا سكوتيا ونيوبرنيويك. ففي أثناء فصل الصيف، من شهر أبريل (نيسان) حتى شهر أكتوبر (تشرين الأول)، يتدفق هواء دافئ إلى الخليج من الجنوب. ولدى مرور الهواء فوق ماء المحيط البارد، يبرد ويتكاثف مكوِّناً ضباباً كثيفاً على نحو متكرر. ويغطي الضباب في هذا الفصل المناطق القريبة من الخليج مدة تساوي 12–30% من الوقت، ويستمر وجوده في بعض الأحيان مدة 3–5 أيام.

وثمة قلق أيضاً من أن أشجار البتولا التي تنمو في غابات مجاورة للخليج يمكن أن تتأذَّى من التعرُّض الطويل إلى الضباب الحمضي. وقد أُجري في إحدى الدراسات تحليل لتركيب الضباب على طول مسار في البر يمتد 37.5 كيلو متر بعيداً عن الشاطئ، ويُبيِّن الجدول 3.5 التراكيز الوسطية الموزونة حجمياً (خلال فصل الزراعة في عام 1987) للمكوِّنات الرئيسية في خمسة مواقع من ذلك المسار.

الجدول 3.5 تراكيز مكوِّنات الضباب الرئيسية بالقرب من خليج فَندي بكندا(*)

الجنس	H^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NH_4^+	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
التركيز(**)	330(***)	78	31	13	11	50	61	160	245

(*) **قيم وسطى موزونة حجمياً من خمسة مواقع أُخذت بين أبريل (نيسان) وأكتوبر (تشرين الأول) 1987.** البيانات مقتبسة من:

R. M. Cox, J. Spavold-Tims, and R. N. Hughes, "Acid Fog and Ozone: Their Possible Role in Birch Deterioration around the Bay of Fundy, Canada," *Water, Air, Soil Pollution*, vol. 48 (1989), pp. 263-276.

(**) مقدَّراً بـ $\mu mol\,L^{-1}$.

(***) عند (pH=3.5).

تزيد هذه التراكيز الوسطى على تلك التي قِيست في كثير من عينات المطر (الجدول 1.5). وبتعقُّب اتجاه تغيُّر القيم ابتداء من الشاطئ باتجاه الداخل، وُجِد أن تراكيز معظم الأيونات المنحلة تتزايد باستمرار، وقد عُزي ذلك إلى تبخُّر المذيب المائي. وكان التزايد أعظميا في حالة أيونات الهدروجين والكبريتات، وقد يكون هذا مؤشراً إلى الأكسدة السريعة غير المتجانسة لثاني أكسيد الكبريت المنحل في المعلَّقات المائية في أثناء المدة التي يستغرقها الضباب في الابتعاد عن مياه المحيط. أما المؤكسد فقد يكون الأوزون أو

فوق أكسيد الألكيل، وكلاهما يتكوَّنان بتفاعلات تتضمن انبعاثات هدروكربونية من الغابات.

الثلج (Snow)

يجب استقصاء كيمياء الثلج من ناحيتين. أولاهما هي طبيعة المتساقطات الثلجية، أي تركيبها حين توضُّعها على سطح الأرض. ثانياً، ونظراً إلى أن الثلج يبقى على الأرض مدة طويلة غالباً، يكون عرضة لمزيد من المتساقطات من الجو بسيرورات توضُّع مبلولة وجافة. لذا علينا النظر في كيمياء الركام الثلجي أيضاً.

يتضمن الجدول 4.5 تراكيز أجناس الأيونات في ثلج حديث التساقط في القارة المتجمدة الجنوبية وفي سكوتلندا. وتشير القيم الشديدة الانخفاض، التي وُجِدت في عيّنات القارة الجنوبية، إلى أن موقع مصادر تلك الأيونات بعيد عن الأنشطة البشرية. وفي كلتا الحالتين، وفيما يخص العيّنات القريبة نسبياً بعضاً من بعض، لوحِظ اختلاف كبير في التراكيز برغم عدم وجود مؤثِّرات محلية واضحة يمكن أن تؤثِّر في النتائج. ويشير عدم التجانس إلى معدلات كنس جوي مختلفة للأيونات زمنياً ومكانياً، وإلى حركة جانبية للثلج بسبب الريح. وفي أماكن أخرى على الأرض، يوجد حتى مزيد من التباين في التركيب الكيميائي لعيّنات الثلج.

ويتعرض الثلج المتبقي على الأرض من فصل الشتاء إلى تغيرات كيميائية بسبب ما يتوضَّع عليه من مواد جافة ومبلولة من مصادر بشرية أو صناعية، إضافة إلى المخلفات العضوية الطبيعية الهامة خاصة في مناطق الغابات. وتُسهم المواد الإضافية المتوضِّعة في التباينات الكيميائية والفيزيائية من مكان إلى آخر، ولعل ما هو أهم من ذلك هو أنها يمكن أن تؤثِّر في سيرورات الذوبان وفي طبيعة الماء الناجم عن الذوبان.

الجدول 4.5 تركيب عينتَيْ ثلج جديدتين (القيم بين الأقواس هي التشتت المعياري)

الموقع	التركيز $\mu mol\, L^{-1}$							
	H_3O^+	Na^+	K^+, Ca^{2+}	NH_4^+	Mg^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
ثلج سطحي في القطب الجنوبي[أ]	1.52[ج] (0.60)	0.64 (0.26)	لم يُكتشف	0.11 (0.04)	0.073 (0.030)	0.84 (0.31)	0.82 (0.35)	0.26 (0.09)

جبال سكوتلندا(ب)	279(د)	13	23	86
	(31)	(5)	(9)	(25)

(أ) أتت نتائج القطب الجنوبي من 14 عينة من الثلج السطحي أُخذت من مسار يمتد إلى الداخل بعمق بين 100 و430 كيلو متراً في منطقة تِرِّآدلي (Terre Adelie). البيانات مقتبسة من:

M. Legrand and R. J. Delmas, "Spatial and Temporal Variations of Snow Chemistry in Terre Adelie (East Antarctica)," *Annals of Glaciology*, vol. 7 (1985), pp. 20-25.

(ب) تقوم البيانات المحدودة الخاصة بسكوتلندا على 15 عينة أُخذت من مسار طوله 700 متر. البيانات مقتبسة من:

P. Brimblecombe [et al.], "Relocation and Preferential Elution of Acidic Solute through the Snowpack of a Small, Remote, High-altitude Scottish Catchment," *Annals of Glaciology,* vol. 7 (1985), pp. 141-147.

(ج) عند pH=5.82.

(د) عند pH=3.55.

وإلى جانب التراكمات الأخرى التي تحصل في أثناء فصل الشتاء، يخضع الثلج إلى تبدُّلات شكلية تندمج فيها الجسَيْمات المنفصلة وتعيد تبلورها في حبيْبات أكبر[2]. وباعتبار الأيونات المنحلة جزءاً من السيرورة، تُستبعَد جزئياً من شبكة بلورة الجليد وتنزع إلى الهجرة إلى سطح البلورة. ومن الشائع في الشتاء أيضاً أن تكون ثمة أوقات للذوبان الجزئي للركام الثلجي بسبب ارتفاع درجات الحرارة والتعرُّض إلى أشعة الشمس القوية. في أثناء تلك الأوقات، تلتقي كتل الجليد التي في قيد الذوبان بشوائب السطح وتحلُّها في مياه الذوبان مخلِّفة تراكيز مخفَّضة في الثلج المتبقي. ويمكن لهذه الأحداث أن تحصل عدة مرات قبل حصول الذوبان التام في انتهاء فصل الربيع. ويتناقص المقدار الكلي للمواد المتوفرة للانحلال مع تقدُّم الشتاء، لكنْ في أثناء كلّ حدث تتكوَّن سيالة ابتدائية من محلول عالي التركيز. وفيما يخص أيونات المتساقطات الرئيسية السالبة، يحصل تنظيف كيميائي بمذيب تفضيلي بالترتيب التالي: كبريتات > نترات > كلور. هذا يعني أن ماء الذوبان المبكِّر يكون غنياً بالكبريتات. ويخلو الركام الثلجي عموماً من الأيونات، لكنه يصبح غنياً بالكلور نسبياً، ويذهب هذا الكلور فيما بعد مع المياه الناتجة من الذوبان النهائي للثلج.

---

[2] D. S. Snowpack, "Storage of Pollutants, Release during Melting, and Impact on Receiving Waters," in: S.A. Norton, S. E. Lindberg, and A. L. Page, eds., *Acidic Precipitation*, Advances in Environmental Science, 5 vols. (New York: Springer-Verlag, 1989-1990), vol. 4: *Soils, Aquatic Processes, and Lake Acidification.*

يعني اجتماع الأجناس العضوية وغير العضوية، المضافة إلى الركام الثلجي بالتوضُّع المبلول والجاف، وإزالة الأجناس الكيميائية بالذوبان في منتصف الشتاء، أن كيمياء الركام الثلجي تتغيَّر حتماً خلال الفصل. وتتغيَّر تراكيز الأجناس المختلفة في الثلج، زيادة أو نقصاناً، تبعاً لتغيُّر الموقع ومناخ الشتاء.

في أجزاء أخرى من الكتاب (الفصلان الحادي عشر والثامن عشر)، سوف نناقش مقدرة الماء والتربة على تعديل الحموضة. فعندما تحصل زيادة الحموضة ببطء وعلى نحو مستمر على مدى مدة طويلة من الزمن، وتبعاً لطبيعة التربة، يمكن تعديل تلك الحموضة. إلا أن الظهور المفاجئ للحموض في البيئة المائية أو على اليابسة يمكن أن يؤدي إلى ظاهرة تسمى الصدمة الحمضية (acid shock)، وهي عبارة تعني أن سيل ماء غزير يمر فوق التربة وضمنها حين حصول الذوبان الربيعي. ونظراً إلى كون الوقت المتاح للتماس مع التربة محدوداً، يبقى جزء كبير من الأيونات المنحلة في ماء السيل دون تفاعل، وينتهي مباشرة إلى المياه السطحية أو الجوفية. صحيحٌ أن ماء الذوبان قد لا يحتوي حينئذ على تراكيز عالية لبعض الأجناس بالقدر الذي كان موجوداً في ذوبانات سابقة، إلا أن حجم الماء الهائل يضمن استقبال التربة والأنهار والبحيرات لمقادير كبيرة من الأيونات الموجبة (ومنها أيون الهدرونيوم) والأيونات السالبة والأجناس العضوية. ويمكن أن يكون للسيالة المفاجئة مفعول كبير في الماء والتربة وجميع الأحياء في المنطقة.

النقطة الرئيسية 5.5 توجد أجناس كيميائية متنوعة بتراكيز صغيرة في المطر والثلج والضباب. ويأتي معظم هذه الأجناس من مصدر طبيعي، إلا أن مفاعيل الأنشطة البشرية في بعض البيئات المحلية يمكن أن تساعد على تكوُّن تلك الأجناس.

6.5 المشهد الشامل: المصادر والمصارف

(The global picture-sources and sinks)

ثمة صعوبة بالغة في وضع تقديرات كمية لمصادر ومصارف مركَّبات النتروجين والكبريت الموجودة في الجو، إضافة إلى أن المقادير التي قاسها وحسبها عدد من الباحثين تُبدي تباينات كبيرة. ويتضمن الجدول 5.5 قيماً من مصادر مختلفة لتقديرات حديثة تشتمل على الأرض برمّتها، وتُعطي فكرة عن السيرورات الرئيسية التي تؤثِّر في

تراكيز تلك المركَّبات الجوية. أما المصرف النهائي لتلك المركَّبات فهو توضُّعها على الماء والتربة.

مصادر ومصارف غازات التروبوسفير

- المصادر الرئيسية: تنطلق المواد الكيميائية مباشرة إلى التروبوسفير.

المصادر الثانوية: تفاعلات جوية، تتضمن نواتج انبعاثات رئيسية، وتولِّد المواد الكيميائية موضع الاهتمام.

- المصارف: يمكن زوال المواد الكيميائية من التروبوسفير بالتوضُّع على اليابسة والماء أو بالتسرب إلى الستراتوسفير. ويمكن أيضاً أن تزول بتفاعلات تُعطي أجناساً أخرى.

لقد رأينا أن ثمة عدداً من أجناس الكبريت المُختزلة التي تنبعث من المحيطات لتُسهم في حموضة المعلَّقات والمتساقطات. وتحتوي جسَيْمات الملح البحري أيضاً على الكبريت الذي يتخذ صيغة فلز كبريتات قلوي وكبريتات معدنية أرضية قلوية. وتعمل هذه الجسَيْمات نوى لتكثيف الماء وتؤدي دوراً هاماً في تكوين الغيم والضباب. لكنْ غالباً ما تكون الكبريتات جنساً غير متفاعل كيميائياً.

الجدول 5.5 المصادر الرئيسية لمركَّبات النتروجين والكبريت الجوية

مركَّبات النتروجين[أ]	$N(g\times10^{-12}\,y^{-1})$	مركَّبات الكبريت[ب]	$S(g\times10^{-12}\,y^{-1})$
NH_3		أجناس صلبة، معظمها SO_4^{2-}	
تطاير حيوي	122	ملح بحري	44
NO_x		غبار	20
من الستراتوسفير	1	كبريت مُرجَع	
أكسدة جوية لـ NH_3	1	حيوي (محيطات ويابسة)	98
برق	5	كبريت مؤكسد جزئياً	
مصادر حيوية	8	بركاني (وسطي)	5
احتراق كتلة حيوية	12	احتراق وقود أحفوري/	104
احتراق وقود أحفوري	20	صهر فلزات	

[أ] بيانات النتروجين مقتبسة من:

D. A. Jaffe, "The Nitrogen Cycle," in: Samuel S. Butcher [et al.], *Global Biogeochemical Cycles,* International Geophysics Series; v. 50 (London: Academic Press, 1991).

[ب] بيانات الكبريت مقتبسة من:

R. Scriven, "What are the Sources of Acid Rain?," in: *Scottish Wildlife Trust: Report of the Acid Rain Inquiry* (Edinburgh: [n. pb.], 1985).

ينبعث نحو نصف المركَّبات التي تمثِّل مواد أولية لحمضي الكبريت والنتريك نتيجة لأنشطة بشرية معظمها على صلة بتوليد الطاقة الكهربائية، في حين أن النصف الآخر ينجم عن سيرورات طبيعية كيمائية أرضية وحيوية. وثمة مصدران بشريان رئيسيان لثاني أكسيد الكبريت هما انبعاثات من معالجة فلزات قائمة على الكبريتيد، واحتراق الوقود الأحفوري. ويتضمن المصدر الأول إنتاج النحاس والنيكل والرصاص والزنك، التي توجد غالباً على شكل خامات كبريتيد معدنية. ومن أمثلة الحالة الأخيرة الشهيرة استخراج فلزات النيكل–نحاس العالية الجودة من منجم سَدبَري بأونتاريو في كندا. في القرن التاسع عشر وبدايات القرن العشرين، كانت تنقية الفلزات تُجرى على مصاطب شيٍّ باستعمال كثير من حطب الغابات المحلية، وهذا ما كان يؤدي إلى تحرير كميات هائلة من ثاني أكسيد الكبريت عند مستوى سطح الأرض. ودمَّر ثاني أكسيد الكبريت المحيطي والحمض المتولِّد منه كثيراً من النباتات المتبقية في منطقة سَدبَري، وتأكَّلت التربة الضحلة غير الصالحة للزراعة وابتعدت عن طبقة الصخر التي تحتها. لكن في السنوات الأخيرة، خفَّضت القيود الصارمة الانبعاثات كثيراً، وتوجد اليوم مستويات صغيرة من الانبعاثات، وتُطلق المقادير المقلَّصة من ثاني أكسيد الكبريت عبر خزان ضخم على ارتفاع 400 متر فوق سطح الأرض. طبعاً، ومع أن الانبعاثات التي تنطلق الآن ذات مفاعيل أصغرية في البيئة المحلية، إلا أنها ما زالت تُسهم في الانبعاث الكلي المحلي والعالمي لثاني أكسيد الكبريت.

وتحتوي أنواع الوقود الأحفوري جميعاً على بعض الكبريت. ويُعتبر الفحم الحجري المصدر الرئيسي له، فمحتواه منه يختلف من بضعة كسور بالمئة حتى 10% في بعض الحالات. وتوجد مقادير أصغر في الوقود السائل. ويمكن للبنزين أن يحتوي على ما بين 10 و500 ppm من الكبريت، تبعاً لمصدره ولسيرورة تكريره. وتقع تراكيزه في وقود الديزل عادة بين 1000 و5000 ppm. ويمكن أن تكون ثمة كميات كبيرة من مركَّبات الكبريت في الغاز الطبيعي (الميثان)، إلا أن كثيراً منا يُزال في سيرورة التكرير.

لا بد أنك تتذكر أن أكاسيد النتروجين الناتجة من احتراق الوقود تأتي دائماً من النتروجين الثنائي الجوي إذا كانت درجة حرارة الاحتراق عالية جداً، على غرار ما يحصل في محركات الاحتراق الداخلي أو في الوحدات الصناعية الكبيرة التي تحرق الوقود الأحفوري. لكن حينما تُحرق كتلة حيوية في حرائق الغابات أو لأغراض التدفئة

والطبخ مثلاً، تكون درجة الحرارة عادة أخفض كثيراً من أن تُؤكسِد كميات كبيرة من النتروجين الجوي، ومع ذلك ينطلق أكسيد النتروجين. في تلك الحالات، تأتي أكاسيد النتروجين كلياً تقريباً من الوقود نفسه. ويساوي المقدار المتحرر حينئذ مقدار النتروجين الموجود في الكتلة الحيوية مضروباً بمردود التحويل. وتساوي هذه الكمية غالباً نحو 10%، وهي تعتمد على ظروف الاحتراق، ولا يمكن تحديدها إلا تجريبياً لكلّ حالة على حدة:

(42.5) النتروجين المتحرر = كتلة الكتلة الحيوية × نسبة النتروجين في الكتلة الحيوية × مردود التحويل.

يتضمن الجدول 6.5 قيماً تقديرية لانبعاثات أكسيد النتروجين السنوية الناجمة عن الأعمال الزراعية في أماكن مختلفة من المناطق المدارية. وقد حُسبت مقادير أكاسيد النتروجين الكلية الناتجة فوُجِد أنها تقع بين 3.2 و6.1 ترا غرام (مليار كيلو غرام) في السنة، ويمثل هذا نسبة كبيرة من الـــ 12 ترا غرام التي تُعزى إلى احتراق الكتلة الحيوية (الجدول 5.5).

الجدول 6.5: انبعاثات النتروجين السنوية من حرق الكتلة الحيوية في الأعمال الزراعية في مناطق مدارية مختلفة تبعاً لنتروجين الوقود ومردود التحويل(*)

	غابات مدارية	أراض مشجَّرة، غيط، أراض عشبية	أراض زراعية
المساحة الكلية (10^{12} $\mathbf{m}^2$)	15.9	22.1	17.6
الكتلة الحيوية المحروقة (10^{15} $\mathbf{g\,y^{-1}}$) **(مادة جافة)**	2.0−0.8	3.7−2.0	2.1−1.7
نسبة النتروجين في الوقود %	1	0.6	0.6
مردود التحويل %	13	10	10
انبعاثات أكسيد النتروجين (10^{12} $\mathbf{g\,N\,y^{-1}}$)	2.6−1.0	2.2−1.2	1.3−1.0
سيالة أكسيد النتروجين من المساحة الكلية ($\mathbf{g\,N\,m^{-2}\,y^{-1}}$)	~0.1	~0.1	~0.1

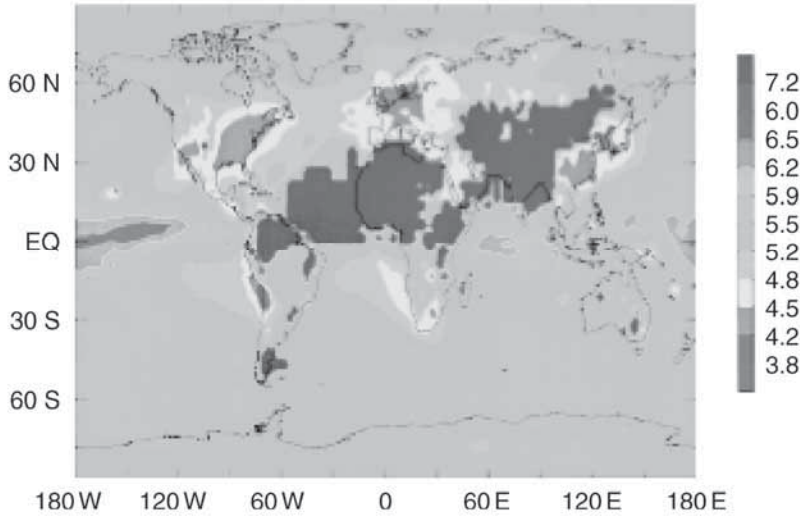
(*) I. E. Galbally and R. W. Gillett, "Process Regulating Nitrogen Compounds in the Tropical Atmosphere," in: Henning Rodhe and Rafael Herrera, eds., *Acidification in Tropical Countries* (Chichester; New York: Wiley, 1988).

ويأتي معظم أمونيا الجو من مصادر حيوية (انظر الفصل السادس)، وبعض تلك المصادر ذو منشأ وثيق الصلة بالبشر. فتربية الحيوانات بغية إنتاج الحليب واللحوم نمت مع أعداد البشر، والأمونيا المنبعثة من الأسمدة تُسهم بقدر كبير من الأمونيا الجوية. وتتأكسد نسبة صغيرة من الأمونيا المتطايرة في الغلاف الجوي وتعدّل البقية (نحو 8 ترا مول في السنة) بحمضي النتروجين والكبريت الجويين اللذين ينتُج منهما 4 و5.5 ترا مول في السنة من مركّبات النتروجين والكبريت الجوية. يكفي حمض النتريك هذا لتعديل 4 ترا مول من الأمونيا كلياً سنوياً، ويكفي حمض الكبريت لتعديل 2 × 5.5 ترا مول سنوياً أيضاً، أي ما مجموعه 15 ترا مول سنوياً، ولذا، وعلى نطاق الأرض برمتها، ثمة حمض زائد يُسهم في حموضة المتساقطات الجوية.

لو كان بالإمكان إلغاء جميع انبعاثات المواد الحمضية والأسُسية الناجمة عن الأنشطة البشرية، لكان الإنتاج الطبيعي لهما متوازناً تقريباً، ولاتّخذ عامل الحموضة pH قيمة قريبة من 5.7.

ويختلف انبعاث مركّبات النتروجين والكبريت من بلد إلى آخر. فنحو 60−70% من الانبعاثات الناجمة عن الأنشطة البشرية من كلا العنصرين تحصل في أوروبا وأمريكا الشمالية. ونتيجة لذلك، تختلف كيمياء المطر أيضاً، ويحدث معظم مشاكل المتساقطات الحمضية في هاتين القارتين. فالقيمة المتوسطة لعامل الحموضة في أجزاء من العالم المتقدم صناعيا يمكن أن تنخفض حتى 4.0، وقد رُصدت حالات كانت فيها المتساقطات أكثر حموضة. ومنذ بداية هذا القرن، تحصل انبعاثات بكميات متزايدة في الصين والهند، وهذا ما يوسّع المساحات التي تعاني المطر ذا عامل الحموضة المنخفض.

يُري الشكل 2.5 القيم الوسطى لعامل حموضة المطر في مناطق مختلفة من العالم، وبعض القيم المتفرقة الخاصة بمواقع أقل توصيفاً، والمواقع التي وردت تقارير عن ظهور مشاكل فيها مقترنة بمتساقطات حمضية. توفّر هذه الخرائط وسيلة بسيطة لعرض تباينات كيمياء المتساقطات، إلا أنه من الضروري الانتباه إلى أن عامل الحموضة ليس المصدر الوحيد للقلق. فالأيونات الموجبة الأخرى، والأيونات السالبة أيضاً، يمكن أن تؤثّر تأثيراً سيئاً في خواص الماء والتربة. وسوف نناقش بعض تلك التأثيرات في فصول لاحقة.



الشكل 2.5: وسطي عامل الحموضة السنوي في المتساقطات. الصورة مقتبسة من:

H. Rodhe, F. Dentener and M. Schulz, "The Global Distribution of Acidifying Wet Deposition," ***Environmental Science and Technology*****, vol. 36 (2002), pp. 4382–4388.**

سؤال فرمي

إذا ضاعفت الصين إنتاجها الحالي من الكهرباء باستعمال محطات توليد تعمل بالفحم الحجري، فكيف سوف يؤثِّر ذلك في المقدار الكلي من ثاني أكسيد الكبريت الذي ينبعث سنوياً في الغلاف الجوي؟

النقطة الرئيسية 6.5 تقع المناطق الموبوءة بالمتساقطات الحمضية عادة في الأماكن المزدحمة بالصناعة، ومنها أوربا وأمريكا الشمالية، حيث تقترن مصادر انبعاثات أكسيد النتروجين وأكسيد الكبريت الناجمة عن الأنشطة البشرية بعمليات الاحتراق. ويتحرر ثاني أكسيد الكبريت أيضاً في أثناء معالجة فلزات المعادن الكبريتيدية.

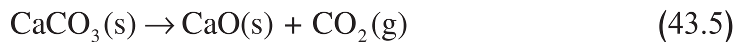
7.5 الحد من انبعاث النتروجين والكبريت من المصادر ذات الأنشطة البشرية
(Control of anthropogenic nitrogen and sulfur emissions)

لقد رأينا أن مركّبات الكبريت الغازية وأكاسيد النتروجين المنبعثة من مصادر ذات منشأ بشري تتمحور حول أنشطة ذات صلة بتوليد الطاقة. لذا فإن ثمة أربع طرائق ممكنة لتخفيض تلك الانبعاثات هي: استعمال إجراءات مختلفة لتحسين كفاءة توليد الطاقة، وتوليد الطاقة بسيرورات لا تقوم على الاحتراق، ودرء انبعاثات الغازات التي تؤدي إلى مشاكل، وإزالة الغازات بعد تكوّنها. إن جميع هذه الطرائق ممكنة تقنياً، وثمة حجج فلسفية وسياسية واقتصادية يمكن طرحها لتأييد أو معارضة كل منها. وقد تحدثنا في الفصل الرابع عن طرائق تحفيزية لتخفيض انبعاث أكسيد النتروجين من محركات الآليات. وهنا، وباستعمال احتراق الفحم الحجري مثالاً، سوف نعاين باختصار التقانة المتصلة بطرائق تقليص انبعاثات كل من مركّبات النتروجين والكبريت. وفي نفس الوقت، نستقصي مفاعيل التقانة المعدّلة في البيئة.

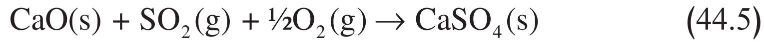
الحرق بقعر مُسيَّل (فرشة مسيَّلة)
(Fluidized-bed combustion (FBS))

صُمِّمت أنواع جديدة من حجرات الاحتراق بغية تحسين كفاءة احتراق الفحم الحجري ومردود النقل الحراري، ومن ثمَّ تقليل استهلاك الوقود. وحجرة الحرق بقعر مُسيَّل (fluidized bed combustion) هي واحدة من تلك التقنيات (الشكل 3.5).

في حجرة الحرق بقعر مُسيَّل، يُدفع هواء حار خلال فرشة فحم مسحوق. فيولِّد مرور الهواء، والحَمْل الحراري الناجم عن غازات حارة تأتي من احتراق جسَيْمات فحم ناعمة، معلَّقاً شبيهاً بالسائل. ويحصل في هذه التركيبة احتراق كامل ومتجانس مع انبعاثات قليلة من أول أكسيد الكربون. وتكون درجة حرارة الاحتراق أخفض إلى حدٍّ ما من تلك التي تكون في فرشة ساكنة، وهذا ما يقلِّص مقدار أكسيد النتروجين الناتج. ويمكِّن تعديلٌ ملائم للطريقة بالحقن المتزامن لمسحوق الجير في الفرشة بحيث يحصل تفاعل بين ثاني أكسيد الكبريت والجير (أكسيد الكالسيوم) لتكوين كبريتات كالسيوم صلبة:

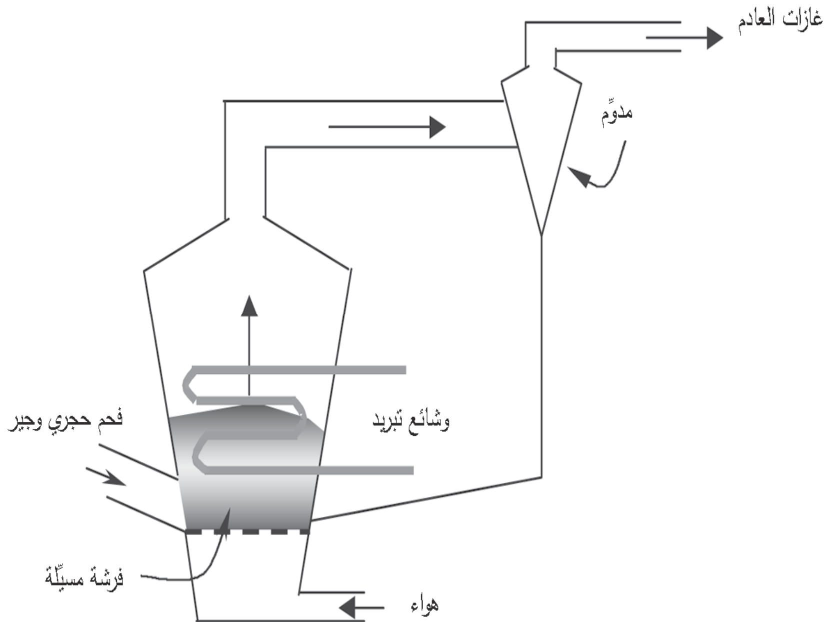


$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g) \qquad (43.5)$$



$$CaO(s) + SO_2(g) + ½O_2(g) \rightarrow CaSO_4(s) \qquad (44.5)$$

عند درجة حرارة الفرشة العالية، تنفصل جسَيْمات الفحم غير المحترقة عن غاز الوقود بقوة الطرد المركزية في المدوِّم وتُعاد إلى فرشة الاحتراق ثانية. ويتوضَّع الرماد الثقيل، ومعه كبريتات الكالسيوم، من خلال شبكة تحت الفرشة المسيَّلة، وتُلتقط الجسَيْمات التي هي أدق، والمحمولة إلى الأعلى ضمن غازات المدخنة، في مرسِّب كهرساكن أو مرشِّح قماشي. تستطيع المرسِّبات الشائعة إزالة أكثر من 99% (نسبة كتلية) من الجسَيْمات المحمولة ضمن الهواء والمنطلقة في أثناء احتراق الفحم، إلا أن مردودها يمكن أن يكون أقل كثيراً (30%) حين حسابه على أساس عدد الجسَيْمات. وعلى وجه الخصوص، تُعتبر هذه التجهيزات ذات كفاءة متدنية جداً من حيث عدم احتجازها للجسَيْمات ذات الأقطار التي تقل عن 5 مكرونات تقريباً، وهذه هي المواد الشديدة الخطورة على صحة الإنسان. سوف نقول المزيد عن الجسَيْمات الجوية وعن الحدّ منها في الفصل التالي.



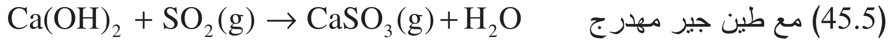
الشكل 3.5: وحدة احتراق بالفرشة المسيَّلة مع مدوِّم لإزالة الجُسيْمات المادية من غازات الوقود.

تُعتبر هذه السيرورة عالية الكفاءة من حيث إزالتها لثاني أكسيد الكبريت، فهي تزيل نحو 90% منه. وهي تقلِّص انبعاث أكاسيد النتروجين بنحو 50% بسبب ظروف الاحتراق المضبوطة، التي تعزِّز أيضاً تحويل أول أكسيد الكربون إلى ثاني أكسيد الكربون.

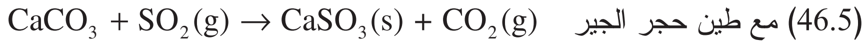
تجهيزات مضافة لإزالة الكبريت من غاز المدخنة

(Retrofitted flue gas desulfurization)

يمكن تزويد المعامل التي تعمل بالفحم الحجري بتجهيزات تُزيل ثاني أكسيد الكبريت من غازات المداخن. ومن بين السيرورات الكثيرة الشائعة الاستعمال لتلك الأغراض سيرورة التنظيف بالطين الجيري، وفيها تمر غازات الاحتراق عبر طين مائي تحصل فيه تفاعلات لتكوين كبريتيت الكالسيوم:



(45.5) مع طين جير مهدرج $$Ca(OH)_2 + SO_2(g) \rightarrow CaSO_3(g) + H_2O$$



(46.5) مع طين حجر الجير $$CaCO_3 + SO_2(g) \rightarrow CaSO_3(s) + CO_2(g)$$

ويمكن أكسدة كبريتيت الكالسيوم غير القابل للانحلال في الماء لاحقاً لتكوين $CaSO_4{\bullet}2H_2O$، وهو الجبس (الجص) المعدني:



$$CaSO_3(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) + 2H_2O \rightarrow CaSO_4{\bullet}2H_2O(s) \qquad (47.5)$$

الذي يترسَّب في بركة النفايات أو يمكن استعادته لاستعماله في تطبيقات من قبيل الطلاء أو ألواح الجص.

تُزيل هذه التقنية الكبريت الموجود في تيار الغاز بكفاءة (~90%)، لكنها تحتاج إلى كميات هائلة من الماء والجير (أو حجر الجير)، إضافة إلى أن كميات النفايات الناتجة كبيرة. فمحطة توليد الكهرباء، التي تساوي استطاعتها 1000 ميغا واط، وتستهلك فحماً يحتوي على 10% من الرماد و 2% من الكبريت، تحتاج إلى حرق نحو 10000 طن

من الفحم يومياً. وتتضمن النفايات الصلبة 1000 طن من الرماد، ويساوي حجم الماء اللازم يومياً لطين التنظيف نحو 7000 متر مكعب، ويساوي وزن حجر الجير اللازم 600 طن. وينتُج يومياً ما يزيد على 900 طن من الجص.

لذا فإن أحد البدائل الجلية لإزالة الكبريت بهذه السيرورات هو استعمال فحم منخفض الكبريت. حينئذ يصبح القرار بخصوص تقليص انبعاثات الكبريت قراراً اقتصادياً: هل نقْل الفحم القليل الكبريت إلى موقع المحطة أرخص من تزويدها بالمنظومة اللازمة للحد من الانبعاثات، أم العكس؟

سيرورة سونوكس لإزالة مواد الكبريت والنتروجين الأولية

(The SONOX process for removal of both sulfur and nitrogen precursors)

تسمى منظومة طُوِّرت في الآونة الأخيرة للحد من انبعاثات الغازات الحمضية من محطات توليد الكهرباء سونوكس SONOX. طُوِّرت هذه السيرورة في مرفق صغير لبحوث الاحتراق تساوي استطاعة المرجل فيه 640 ميغا جول في الساعة، ويتبع ذلك المرفق لمحطة أونتاريو المائية لتوليد الطاقة بكندا. وسوف تُختبر المنظومة قريباً باستعمال مراجل ذات أحجام واقعية.

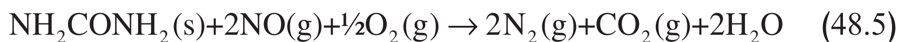
تتضمن السيرورة عملية حقن ضمن الفرن لطين مائي (aqueous slurry) مكوَّن من ماصّ قائم على الكالسيوم (calcium-based sorbent)، وهو عادة مسحوق حجر الجير، مع مُحسِّن يحتوي على النتروجين، وهي عادة اليوريا، عند درجات حرارة تقع بين 900 و1350 درجة مئوية. وتحصل التفاعلات التالية في الجو الساخن ضمن مفاعل الفرن:



$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\text{حرارة}} CaO(s) + CO_2(g) \quad (43.5)$$

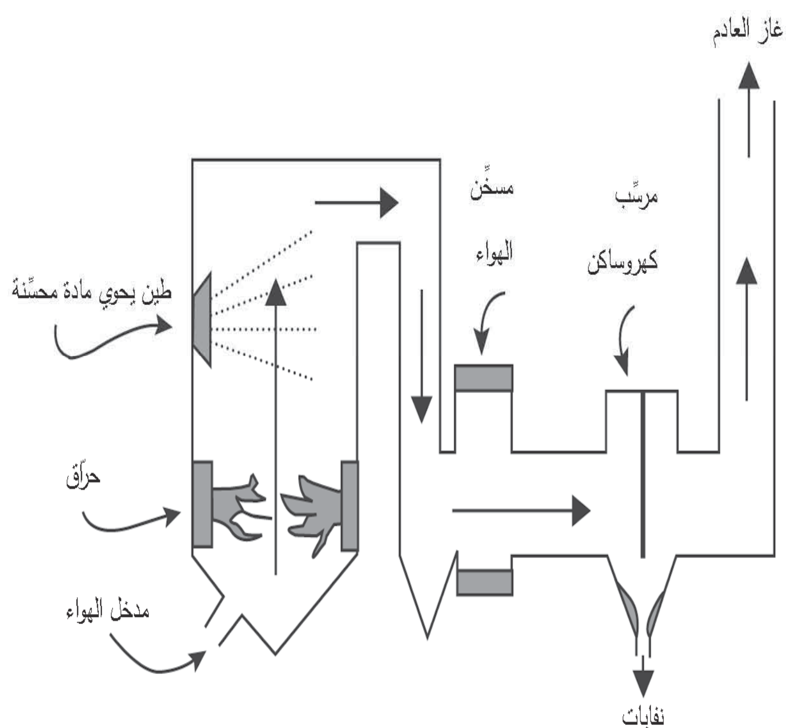


$$CaO(s) + SO_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CaSO_4(s) \quad (44.5)$$



$$NH_2CONH_2(s) + 2NO(g) + ½O_2(g) \rightarrow 2N_2(g) + CO_2(g) + 2H_2O \quad (48.5)$$

يضمن رشُّ المُحسِّنات في الفرن عبر مرذاذ عالي الضغط تبخيراً سريعاً للمذيب و"تحطيماً" فعّالاً لكربونات الكالسيوم، لتكوين أكسيد الكالسيوم، واليوريا لتكوين جذر الأميدوجين (amidogen) التفاعلي ($NH_2CO\dot{N}H$). يُري الشكل 4.5 رسماً توضيحياً للسيرورة.



الشكل 4.5: سيرورة سونوكس لإزالة أكاسيد النتروجين والكبريت من غازات المدخنة.

تعتمد كفاءة التقاط ثاني أكسيد الكبريت وأكاسيد النتروجين على نوع المُحسِّن ومعدَّل إضافته وخواص المرذاذ ودرجة حرارة المفاعل ونسبة الكبريت في الفحم. من الظروف الأمثلية للسيرورة:

- درجة حرارة الفرن: ~ 1150 درجة مئوية.
- حقن متزامن.
- قطر القُطيْرة الوسطي: ~ 6.6 مكرون.

يتألَّف ماصّ ثاني أكسيد الكبريت من نحو 90% من حجر الجير المسامي و 10% من الدولوميت أو الجير المهدرج. أما تركيز الجسَيْمات الصلبة فيساوي 40% من الطين المائي، وتساوي نسبة الكالسيوم إلى الكبريت 2.5 حتى 1:3. ويتألَّف ماصّ أكاسيد النتروجين من اليوريا أو كربونات الأمونيوم في محلول مائي بنسبة مولية ستويكيومترية صحيحة، ونسبة المحَسِّن إلى أكسيد النتروجين تساوي 1.7−1:2.0. ضمن هذه الظروف، يمكن أن تحصل إزالة ما يصل إلى 58% من ثاني أكسيد الكبريت و85−95% من أكاسيد النتروجين. وحين استعمال البولة محسِّناً، يزداد تركيز أكسيد النتروز في غازات المدخنة من 10-25 ppmv (بدون محسِّن) إلى 50-150 ppmv. وقد يؤدي المزيد من الدراسات إلى طرائق أفضل لتقليص هذه التراكيز.

تساوي كتلة النفايات الصلبة الناتجة بعد حقن الطين نحو مثلَيْ الكتلة الناجمة عن احتراق الفحم من دون تقييد الانبعاثات (تعتمد الكمية الفعلية على محتوى الفحم من الرماد وعلى مقدار ماصّ ثاني أكسيد الكبريت. ويعتمد المقدار الأخير على محتوى الفحم من الكبريت). وتتألف المادة الإضافية في النفايات الصلبة من أكسيد كالسيوم وكبريتات كالسيوم غير متفاعلين، ولذا يجب إيلاء التخلُّص منهما عناية خاصة.

تحويل الفحم إلى صيغ غازية وسائلة

(Conversion of coal to gaseous and liquid forms)

أخيراً، يجب النظر في العواقب البيئية لاستعمال الفحم في صنع الوقود التركيبي الغازي والسائل، الذي غالباً ما يسمى *synfuel*. يُحوَّل الفحم إلى صيغة غازية أو سائلة بغية إنتاج وقود قابل للنقل عبر أنابيب وسهل الخزن في الصهاريج، ونظيف وملائم للاستعمال في المرافق الصغيرة، وخاصة في محركات الآليات. ويمكِّن تحويل الفحم،

وخاصة الفحم الرديء، إلى سائل أو غاز أيضاً من تحسين محتوى الوقود من الطاقة. فمكوِّنا الوقود الرئيسيان في الفحم هما الكربون والهدروجين، ومبدأ التحويل الأساسي هو زيادة نسبة الهدروجين إلى الكربون. وسوف نتحرَّى هذه التقانات لاحقاً.

> **النقطة الرئيسية 7.5** جرى تطوير تقانات للحد من انبعاثات أكاسيد النتروجين والكبريت الصناعية. وتُمثِّل تكاليف تلك التقانات والمشاكل الخاصة بالتخلُّص من نفاياتها عاملين محدِّدين لتطبيقاتها.

مراجع للاستزادة (Additional Reading)

1. Calvert, J. G. (ed.). *SO_2, NO, and NO_2 Oxidation Mechanisms: Atmospheric Considerations*. Boston, MA: Butterworth Publishers, 1984. (Acid Precipitation Series; v. 3)
2. Legge, A. H. and S. V. Krupa (eds.). *Acidic Deposition: Sulphur and Nitrogen Oxides: The Alberta Government/Industry Acidic Deposition Research Program (ADRP)*. Chelsea, Mich.: Lewis Publishers, 1990.
3. Lindberg, S. E., A. L. Page, and S.A. Norton (eds.). *Acidic Precipitation*. 5 vols. New York: Springer-Verlag, 1989-1990. (Advances in Environmental Science)

   Vol.3: Sources, Deposition, and Canopy Interactions.
4. Rodhe, Henning and Rafael Herrera (eds.). *Acidification in Tropical Countries*. Chichester; New York: Wiley, 1988.

مسائل (Problems)

1. لا يمكن اعتبار سيرورات التروبوسفير التي نوقشت في هذا الفصل تفاعلات مستقلة. ناقش العلاقة بين تكوين أجناس أكسيد النتروجين وتكوين المطر الحمضي والدور الذي يؤديه أول أكسيد الكربون والميثان وجذر الهدروكسيل.

2. في منطقة معيّنة من جنوب السويد مساحتها تساوي $3000\,km^2$، يساوي متوسط الهطل المطري 850 mm، وتساوي القيمة المتوسطة لعامل حموضته $pH = 4.27$، ويقترن 66% من أيونات الهدروجين فيه بحمض الكبريت، في حين الـــ 34% المتبقية توجد في حمض النتريك. أَجرِ حسابات تبيِّن مدى كون تربة هذه المنطقة عرضة للتلوُّث المفرط بالكبريتات إذا كان مصدرها الوحيد هو المطر، وكان الحد الأقصى المسموح به يساوي $20\ kg\ SO_4^{2-}\ ha^{-1}$. (ha تعني هكتار، والهكتار يساوي $10\,000\,m^2$).

3. بلغت القيم الوسطى الشهرية لعامل حموضة المطر بمدينة غويانغ في مقاطعة غويزهو بالصين في عام 1984 ما يلي:

يناير (كانون الثاني) 3.9 4.0 3.8 4.1 4.0 4.5 4.5 4.1 3.7 3.8 3.7 3.4 ديسمبر (كانون الأول)

وفي نفس السنة، أعطت القياسات في لويزهانغ، وهي منطقة ريفية مجاورة لتلك المنطقة القيم التالية:

يناير (كانون الثاني) 4.3 4.4 4.4 4.2 4.5 4.9 4.9 4.6 4.8 4.3 5.4 4.5 ديسمبر (كانون الأول)

(أ) احسب القيمة الوسطية الشهرية لعامل حموضة المطر في الموقعين.

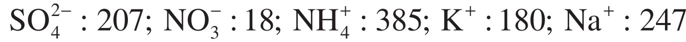
(ب) ما مقدار نسبة أنشطة أيونات الهدروجين الوسطية في الموقع الأول إلى نظيراتها في الموقع الثاني؟

(ت) ما أكثر الأيونات السالبة أهمية في الهطل في المنطقة الحضرية؟

انظر:

Z. Dianwu and X. Jiling, "Acidification in Southwestern China," in: Henning Rodhe and Rafael Herrera, eds., *Acidification in Tropical Countries* (Chichester; New York: Wiley, 1988).

4. التركيب الشاردي (مقدَّرا بـــ $mg\,m^{-3}$) للمعلَّقات الجوية في أمطار غابة مدارية هو:



$$SO_4^{2-}: 207;\ NO_3^-: 18;\ NH_4^+: 385;\ K^+: 180;\ Na^+: 247$$

ويساوي عامل حموضة المعلَّقات 5.22. استعمل هذه البيانات لحساب تركيزي الأيونات الموجبة والسالبة الكليين ($mol\,m^{-3}$) في المعلَّقات، واقتراح الأسباب التي يمكن أن تقف وراء أي تفاوتات بين تركيزي الشحنات الموجبة والسالبة.

5. تُعتبر نسب مزج أول أكسيد الكربون في التروبوسفير أعلى في نصف الكرة الأرضية الشمالي من تلك التي في النصف الجنوبي. لكنْ لوحظ أن ثمة انخفاضاً عاماً على صعيد الكرة الأرضية في تركيز أول أكسيد الكربون في كل مكان في تسعينيات القرن العشرين. وقد عُزِي ذلك إلى سببين، أحدهما هو ثورة بركان جبل بيناتوبو في الفلبين والثاني هو مرور عدة سنوات من الجفاف النسبي في المناطق المدارية. علِّق على هاتين الإمكانيتين بدلالة سيرورات التروبوسفير والستراتوسفير.

6. قُدِّر تركيز ثاني أكسيد الكربون في غلاف جو نصف الكرة الأرضية الشمالي في عام 1950 بـــ 310 ppmv. ويمكن التنبؤ بشيء من اليقين بأن التركيز في عام 2010 سوف يساوي 390 ppmv. احسب عامل حموضة المطر *الصافي* الذي يكون في حالة توازن مع ثاني أكسيد الكربون في كلٍّ من السنتين المذكورتين، وعلِّق على إسهام ثاني أكسيد الكربون في حموضة المتساقطات.

7. حين استعمال السيرورة سونوكس SONOX، ما مقدار حجر الجير اللازم كل سنة لإزالة كميات من ثاني أكسيد الكبريت من محطة توليد كهرباء تستهلك 6000 طن من الفحم (فيه 1.5% من الكبريت) يومياً؟

تُستعمل في المسألتين التاليتين مفاهيم مطوَّرة في الفصل الحادي عشر.

8. بافتراض ضغط جوي يساوي $83\,\mathrm{kPa}$، ونسبة مزج تساوي 1.5 ppbv لفوق أكسيد الهدروجين، والقيمة $K_{\mathrm{H}}(\mathrm{H_2O_2}) = 7.0\times10^{-1}\,\mathrm{mol\,L^{-1}\,Pa^{-1}}$، احسب قابليته للانحلال في قُطيْرات ماء الغيم. هل يعتمد هذا التركيز على قيمة لعامل الحموضة في المجال من 5 حتى 8؟

9. باستعمال قيم الثوابت المعطاة للتفاعلات 25.5–27.5، احسب قابلية انحلال ثاني أكسيد الكبريت في ماء عامل حموضته يساوي 9.0.

الفصل السادس

الرذاذات الجوية

(Atmospheric Aerosols)

المواضيع المشمولة:

جسَيْمات الرذاذات

- ما هي الرذاذات وما هو سبب اهتمامنا بها؟
- مصادر الرذاذات الطبيعية والتي من صنع البشر.
- كيمياء تكاثف الرذاذات.
- تراكيز الرذاذات وأعمارها وخواصها.
- تقانة الحد من انبعاث الرذاذات.

الرذاذات (aerosols) هي جسَيْمات تسبح في غاز، وتتألف الرذاذات الجوية من جسَيْمات يحملها الهواء.

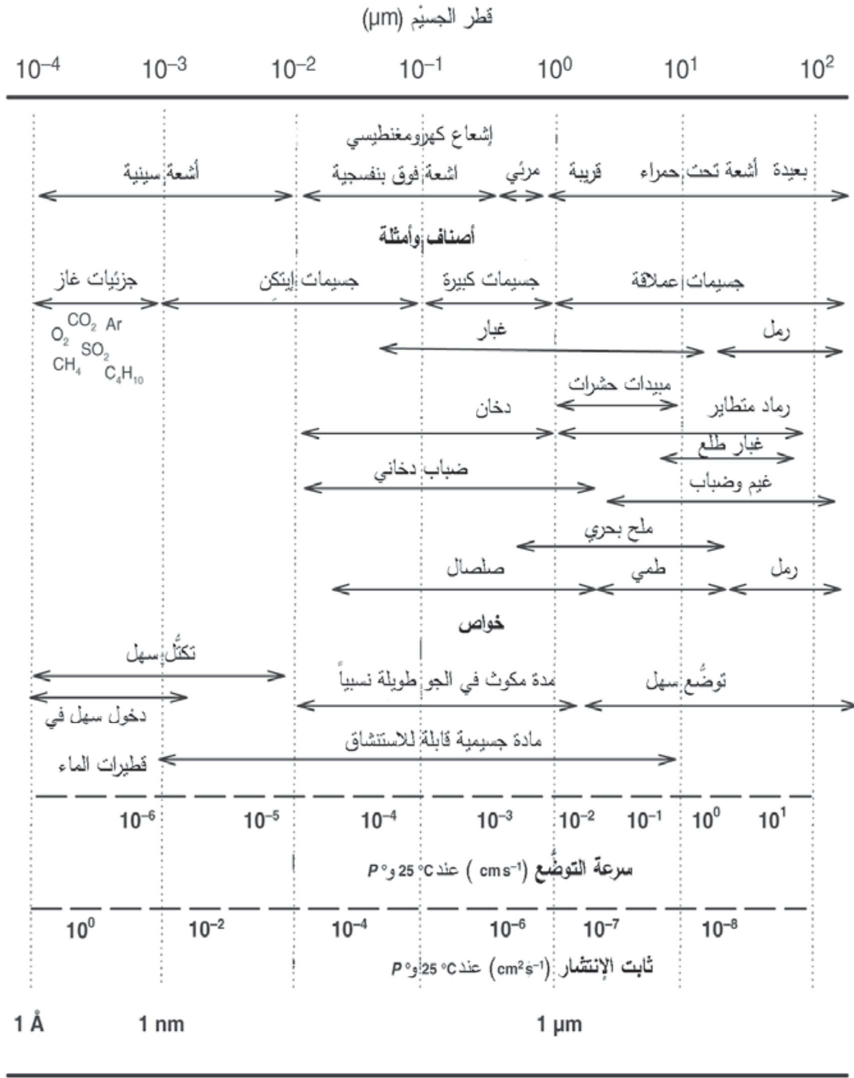
وحينما نذكر جسيْمات الرذاذات، نقصد كلاً من الجسَيْمات الصلبة والسائلة. وتُميَّز الجسَيْمات من جزيئات الغاز أو التجمُّعات الجزيئية التي هي أصغر منها بمقدرتها على بعثرة الضوء المرئي بعثرة غير مترابطة (incoherent scattering)، ولذا تؤثِّر

في انتشار الضوء. وبناء على ذلك، يُستدل على وجود تركيز عال من الرذاذات من مشهد الجو السديمي. وتُبعثر الجسَيْمات الضوء إذا كانت مقاساتها من رتبة طول موجة ذلك الضوء أو أصغر منها ضمن مجال مرتبة كِبَر واحدة (مثلاً، فيما يخص ضوءا طول موجته يساوي 400 nm، يمكن لقطر الجسيْم أن يكون أصغر بعشر مرات، أي يساوي 40 nm).

وثمة عدد من العوامل التي تحدِّد مدة بقاء الجسيْمات معلَّقة في الهواء، وسوف نتحرَّى تلك العوامل بالتفصيل لاحقاً في هذا الفصل. تسقط الجسَيْمات الكبيرة وتتوضَّع بسهولة، وباستثناء الجسَيْمات ذات الكثافة الشديدة الانخفاض، فإن معظم الجسَيْمات ذات الأبعاد التي تزيد على 10 مكرونات تحتاج إلى تيارات هواء قوية لإبقائها محمولة في الهواء. من ناحية أخرى، تتصف الجسَيْمات الصغيرة جداً بعمر محدود عندما تكون كينونات منفصلة، لأنها تتجمع معاً وتتكتَّل لتكوين جسَيْمات أكبر. أما الجسيْمات التي تقع مقاساتها في المجال 0.01–1 مكرون، فإنها على الأرجح سوف تبقى معلَّقة في الهواء مدداً طويلة من الزمن، تصل أحياناً إلى شهر أو أكثر، وهذا ما يتيح لها الحركة مع كتلة الهواء.

تُعرَف جسَيْمات الرذاذات بأسماء مختلفة، تبعا لمصدرها وطبيعتها. وكثير من الأسماء مشتَركة، فنحن نألف كلمات من قبيل الغبار والدخان والرماد المتطاير وغبار الطلع (مادة صلبة على شكل غاز) والغيم والضباب الدخاني (مادة سائلة على شكل غاز). يتضمن الشكل 1.6 بعض خواص الأنواع المختلفة من الرذاذات الهوائية.

ويوجد كثير من الجسَيْمات المعلقة، ومنها الغبار وغبار الطلع والدخان، في الهواء بوصفه كينونة مشكَّلة سابقاً. إلا أن ثمة فئة أخرى تتكوَّن بتفاعلات كيميائية لأجناس غازية في الجو معطية جسَيْمات سائلة أو صلبة. والغيم والضباب أمثلة بسيطة لهذه الرذاذات المتكاثفة. ومن سيرورات التكاثف الأخرى الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي المذكور في الفصل الرابع.



الشكل 1.6: أصناف وخواص الجسيْمات الجوية. بغية المقارنة، أُدرجت مقاسات الجزيئات الغازية وأطوال موجات الإشعاع الكهرمغنطيسي أيضاً.

ومع أن الرذاذات توجد في كلّ مكان، إلا أن التراكيز المفرطة أو وجود أجناس كيميائية معيّنة يمكن أن يؤدي إلى مشاكل صحية للبشر، ولذا يجري رصدها بانتظام في

كثير من الأمكنة، وتُحدَّد موسطات متنوعة لتقدير تراكيزها. ومن أمثلة تلك الموسطات المعرَّفة عملياً التي يجري قياسها بانتظام في أونتاريو بكندا:

- معامل السديمية coefficient of haze (COH)، ويتحدَّد بإدخال 300 متر خطي من الهواء عبر شريط ترشيح مسامي، ثم يُقارن الامتصاص الضوئي للشريط مع شريط معياري. ويساوي عامل السديمية القيمة العددية لمعدل الامتصاص مضروبة بمئة. وتشير النتيجة المساوية لـــ 6 أو أكثر إلى أن الهواء يمكن أن يسبّب أعراضاً سيئة للأشخاص الذين يعانون مشاكل تنفسية مثل الربو. إن طريقة أخذ العيّنات هذه تحتجز جسَيْمات تقع مقاساتها في المجال 5−10 مكرون.

- الجسَيْمات المعلَّقة الكلية total suspended particulate (TSP)، ويُعبَّر عنها بالوحدات $\mu g\, m^{-3}$، وتتحدَّد بقياس ثقل كمية من الجسيمات يجري تحصيلها بعد ترشيح الهواء بمعدَّل $1.4\ m^3\, h^{-1}$. لقد اعتُبر التركيز الوسطي، الناتج من قياسات مستقلة تُجرى على مدى سنة كاملة، والذي تزيد قيمته على $60\, \mu g\, m^{-3}$ تركيزاً مفرطاً. وقد رُصدت قيم تساوي نحو $10\text{-}30\, \mu g\, m^{-3}$ في كثير من الأمكنة، وسُجلت قيم منفردة تزيد على $500\, \mu g\, m^{-3}$ في مراكز مدن مثل تورونتو.

- الجسَيْمات القابلة للاستنشاق inhalable particulates (IP)، وتُقدَّر بالوحدات $\mu g\, m^{-3}$، وهي الجسيْمات التي تقل مقاساتها عن 10 مكرونات. وقد قُسِّمت هذه الجسيْمات إلى فئتين، خشنة ودقيقة. تشتمل الجسيْمات الخشنة على المقاسات بين 2.5 و 10 مكرونات، وهي غالباً ما تنتُج من سيرورات فيزيائية. ويُرمز لهذه الفئة من المقاسات بالكسر PM_{10} (PM تعني مادة جسيْمية particulate matter). وتشتمل الجسيْمات الدقيقة ($PM_{2.5}$) على المقاسات التي تقل عن 2.5 مكرون، وهي تتولَّد غالباً في سيرورات احتراق وتفاعلات تكاثف كيميائية في الهواء. ويُعتبر كلا نوعي الجسيمات تلك على درجة من الأهمية لأنها تمثِّل عوامل لكثير من المشاكل التنفسية الخطيرة. وتكمن أهمية الــ PM_{10} و $PM_{2.5}$ في أنه كلما كان الجسيْم أصغر، كان مفعوله الصحي أسوأ. فالجسيْمات الدقيقة يمكن أن تُستنشق بعمق لتتداخل مع أنشطة الرئة الخلوية وتزويد الدم بالأكسجين.

ثمة علاقة تقريبية قائمة على الأرصاد تربط بين الجسَيْمات المعلَّقة الكلية والجسَيْمات القابلة للاستنشاق هي:

$$IP = 0.45\ TSP \qquad (1.6)$$

- الغبار المتساقط الكلي total dustfall TDF، ويحدَّد باستعمال تقنيات لاتفاعلية ويُقدَّر بالوحدات $g\,m^{-2}\,month^{-1}$. أما قياسه فيجري بوزن الغبار المتوضِّع في حاوية مفتوحة من الأعلى على مدى 30 يوماً. وتُعتبر قيم الغبار المتوضِّع التي تزيد على $7.0\,g\,m^{-2}\,month^{-1}$ مفرطة. وقد وُجد أنه غالباً ما تجاوزت قيمة الغبار المتساقط الكلي تلك القيمة في مدن صناعية من قبيل مدينة هاملتون في أونتاريو.

ووفقاً للمتوقَّع، فإن من الصعب جداً تحديد معدَّل ما يدخل الجو من الجسَيْمات، حتى من مصادر نقطية (point sources) (مركَّزة في مكان واحد). وحين تحرِّي جميع المصادر الطبيعية (الموزَّعة غالباً) وذات الصلة بالأنشطة البشرية في جميع أنحاء العالم، تصبح التقديرات إشكالية إلى حد بعيد. يتضمن الجدول 1.6 المصادر الرئيسية مع مجالات تقريبية لدخل الغلاف الجوي السنوي من الجسَيْمات. طبعاً، لا يتضمن الجدول رذاذات مائية من قبيل الضباب والغيم.

ويبدو أن الإنتاج السنوي الكلي في العالم من الجسَيْمات المعلَّقة يساوي ما بين 2500 و4000 ترا غرام في السنة. صحيحٌ أن هذا المجال هو تقدير خشن جداً، إلا أنه منسجم مع كثير من القيم المعلنة. فيما بعد، سوف ننظر في جوانب تكوين بعض مواد الرذاذات الشائعة وفي خواصها.

وسوف نناقش في المقطع المعنون بـــ "رذاذات التكاثف" في هذا الفصل، وفي الفصل الثامن الذي يهتم بموضوع المناخ العالمي، مواضيع تكوين الغيوم ومفاعيلها في موازنة الإشعاع في الأرض. وبرغم عدم تضمين الغيوم في الجدول 1.6، فإنها واحدة من أكثر الرذاذات أهمية للبيئة.

الجدول 1.6 القيم التقديرية لسيالة الرذاذات التي تدخل الجو سنوياً

أنواع الرذاذات(*)	طبيعية (ط) ، من صنع البشر (ب)	السيالة السنوية (ترا غرام في السنة)
رذاذ بحري	ط	1500–1000
غبار	ط، ب	750–100
دخان حرائق الغابات	ط، ب	100–35
انبعاثات بركانية	ط	50 (كثيرة التغير)
شهب	ط	~1
احتراق من صنع البشر	ب	~50
تكاثف	ط، ب	~1500

(*) البيانات مقتبسة من مصادر مختلفة. ترا= 10^{12}.

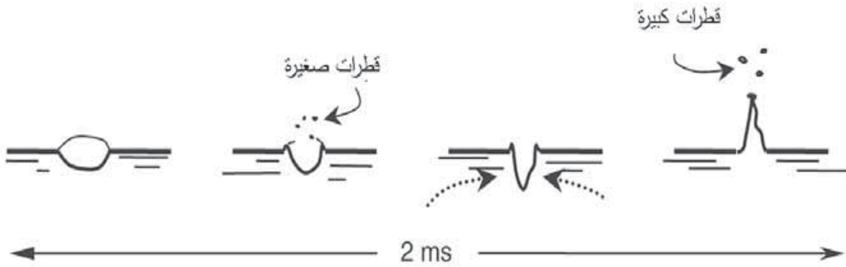
النقطة الرئيسية 1.6 تتألف الرذاذات الجوية من جسيْمات صلبة أو سائلة سابحة في الهواء. وهذه الجسيْمات موجودة في جميع الأجواء المفتوحة والمغلقة، وهي تؤدي، تبعاً لنوعها ومقدارها، أدواراً بيئية هامة، ويمكن أن تؤثّر تأثيراً سيئاً في البيئة وفي صحة الإنسان.

1.6 مصادر الرذاذات الجوية (Sources of aerosols)

الرذاذ البحري (Sea spray)

تغطي قمم الأمواج البحرية الرغوية نحو 20% من سطوح المحيطات في جميع الوقات. وتولّد مفاعيل الريح الشديدة في الأمواج كثيراً من الفقاعات الصغيرة التي تتكوّن وتنفجر بمعدّل يزيد على 10^6 مرة في الثانية في كل متر مربع. ولا تقتصر هذه الفقاعات على تلك التي تطفو في الأعلى وتعطي الرغوة البيضاء، بل تتضمن أيضاً كثيراً من الفقاعات غير المرئية إفرادياً (تقع مقاساتها بين 5 و500 مكرون). يُري الشكل 2.6 السيرورات الأولية لتكوين الرذاذات الناجمة عن الرذاذ البحري. ففي غضون مدة تقدَّر ببضعة ميلّيات من الثانية بعد تكوُّن الفقاعة، يجعلها ضغط الماء المحيط بها تنفجر ويتمزق غشاء سطحها مولّداً عادة نحو 1–10 قُطيْرات ماء صغيرة جداً. وتتكوّن بضع

قطرات أكبر أيضاً حينما تقذف الفقاعات المنفجرة تيار ماء يتفرق في أثناء سقوطه بتأثير الثقالة. وتساوي أقطار القُطيْرات الناجمة عن تمزق غشاء الفقاعة عادة ما بين 5 و25 مكروناً، وتحتوي تلك القُطيْرات على ملح بحري تساوي كتلته ما بين 2 و300 بيكو غرام، في حين أن أقطار القُطيْرات المنفوثة في المركز تساوي نحو 25–500 مكرون، ويحتوي كل منها من 300 بيكو غرام حتى 2 مكرو غرام من الملح.



الشكل 2.6: تقدُّم تكوين معلَّقات الرذاذ البحري مبيَّن من اليسار إلى اليمين.

وبعد تكوُّن القطيْرات، يعود أكثرها ثانية إلى البحر، أما الصغيرة منها فتصعد إلى الجو حيث يتبخر الماء بسرعة تاركاً رذاذات صلبة ذات حاضنة كيميائية من ملح البحر. ويدل تركيب الجسَيْم على تركيب المادة المنحلة في ماء البحر، لكن نظراً إلى أن الفقاعات تتكوَّن عند السطح، فإن التركيب يبيِّن التباينات الموجودة في ماء السطح. وفي الواقع، تكون الطبقة المكروية السطحية من التجمُّع المائي الطبيعي غنية عادة بالمكوِّنات النشطة سطحياً، وكثير من تلك المكونات هي جزيئات عضوية كبيرة أليفة للدهون والماء amphiphilic يمكن أن تُزيل كلاً من المحاليل العضوية المحايدة والشوارد المعدنية معاً. لذا تكون الحاضنة الملحية غالباً غنية بأجناس أخرى إلى جانب الصوديوم والكلور والمواد الرئيسية الأخرى المنحلة في ماء البحر. ويتجلى هذا الغنى في تركيب رذاذات الملح البحري، ويُعبَّر عنه بمعامل التركيز الكيميائي chemical concentration factor CCF الذي يُعرَّف بالنسبة إلى أحد تركيز عناصر البحر الرئيسية، هو الصوديوم عادة:

$$\mathrm{CCF}=\frac{(C_X / C_{\mathrm{Na}})_a}{(C_X / C_{\mathrm{Na}})_s} \qquad (2.6)$$

a: رذاذات جوية، s: بحر. في هذه المعادلة، C_X هو تركيز العنصر موضع الاهتمام، و C_{Na} هو تركيز الصوديوم، ويمثِّل بسط الكسر نسبتيهما في الرذاذات، ويمثِّل المقام نسبتيهما في ماء البحر.

لقد رُصدت قيم لمعامل التركيز الكيميائي CCF البحري تزيد على 100 لبعض العناصر، خاصة تلك التي من قبيل الزئبق والرصاص والكادميوم ذات المنشأ الجوي. وتنزع هذه العناصر أيضاً نحو تكوين معقَّدات مع ربيطات تحتوي على حمض الكربوكسيل carboxylic acid والنتروجين، ومنها بعض الجزيئات العضوية الكبيرة الموجودة في المحيطات. وقد رُصدت قيم كبيرة لمعامل التركيز الكيميائي أيضاً لأجناس عضوية معيّنة.

الغبار (Dust)

تتولَّد الرذاذات الغبارية بسيرورات فيزيائية بسيطة، تقوم فيها تيارات الريح بحمل مواد صلبة ذات أقطار صغيرة جدا، من قبيل المعدنيات الصلصالية والمواد العضوية المسحوقة الدقيقة، ورفعها إلى الغلاف الجوي. وحينما تدفع تيارات الرياح هذه الجسيْمات عند سطح الأرض، تتصادم مع جسيْمات صلبة أخرى مؤدية إلى تشظيها إلى جسيْمات أصغر منها يمكن أن تصبح قابلة للحمل جواً والانضمام إلى الرذاذات الأخرى. وقد وُجد أن التركيب الكيميائي للغبار يعكس التركيب العام للسطح الصلب الذي اشتُق منه. على سبيل المثال، تتألف عواصف الغبار الصحراوية من مادة سليكونية بمعظمها، ويمكن لهذه المواد أن تُحمل أحياناً إلى أماكن بعيدة بمئات أو حتى آلاف الكيلو مترات. ففي غرب أفريقيا، تحمل الرياح الشمالية، التي تسمى الحَرْمَتان Harmattan وتأتي من الصحراء الأفريقية الكبرى بين ديسمبر (كانون الأول) وفبراير (شباط)، غباراً ذا تركيز يساوي $1000\,\mu\mathrm{g\,m^{-3}}$ ويتوضَّع على مساحات واسعة من الكاميرون حتى ليبيريا. ويشابه تركيب ذلك الغبار تركيب الرمل في شمال غرب الصحراء الكبرى. وبالمثل، يُحمل الغبار من صحراء غوبي في شمال غرب الصين ومنغوليا إلى الجنوب والشرق ليتوضَّع بعيداً في أماكن كاليابان والمحيط الهادئ.

وعلى غرار ما جرى بخصوص معلقات الرذاذ البحري، حُدِّدت عوامل التركيز الكيميائي للغبار أيضاً. وفيما يخص المواد الواردة من اليابسة، يُستعمل عنصر مرجعي يمثِّل مكوِّناً رئيسياً من مكوِّنات قشرة الأرض السطحية. قد يكون السليكون مرجعاً مناسباً،

إلا أن بعض الصعوبات التحليلية جعلت استعماله نادراً. أما الألمنيوم، وهو أكثر المعادن وفرة في الأرض، فهو أسهل تحديداً ويمثِّل عنصراً مرجعياً جيداً. وفيما يخص العوامل المؤثِّرة في إغناء الغبار بالأجناس المختلفة، فهي أكثر تنوعاً من تلك ذات المنشأ البحري. وهي تتضمن أيضاً تباينات تركيب التربة السطحية التي ينجم كثير منها عن الأنشطة البشرية الزراعية، وعن تلك التي تحصل في المدن.

كان غبار المدن موضوع عدد لا بأس به من الدراسات، إلا أن التحرِّيات تُجرى عادة على الغبار المتوضِّع الذي يتكوَّن غالباً من جزيئات كبيرة، لكنه يتضمن أيضاً جسيْمات كبيرة و/أو ثقيلة بقدر كاف لمنعها من أن تكون ضمن الرذاذات الجوية. ويحتوي غبار المدينة، إلى جانب مكوِّنات التربة، شظايا نباتية وأسمنتاً وجسيْماتٍ من إطارات السيارات ووسائد كوابحها وهباباً صلباً من دخانها وكثيراً من المواد الأخرى الصنعية والطبيعية بمقادير ضئيلة. ويحتوي غبار الريف على نفس المواد على شكل جسيْمات دقيقة يمكن وصفها بالغبار، إلا أنها تحتوي على مكوِّنات غير غبارية أخرى أيضاً. فالدخان وغبار الطلع ونواتج التكاثف تمتزج بالغبار وتجعل تحديد مصادره إفرادياً شديد الصعوبة.

نواتج الاحتراق (Combustion products)

تنجم نواتج الاحتراق عن أنشطة طبيعية وأخرى من صنع البشر بالغة التنوُّع، وتختلف تلك الأنشطة من حرائق الغابات حتى عمليات محطات توليد الكهرباء التي تعمل بالوقود الأحفوري. وفي معظم الحالات، الناتجان الرئيسيان للاحتراق هما ثاني أكسيد الكربون والماء اللذان يترافقان بغازات أخرى ضئيلة الأثر. وتبعاً لنوع الوقود وطريقة حرقه، تنبعث مادة جسَيْمية في نفس وقت الاحتراق. وعندما يكون احتراق الوقود القائم على الكربون غير تام، ينطلق أيضاً الكربون العنصري على شكل دخان أسود. وتحصل هذه الحالة عندما تكون نسبة الوقود إلى المؤكسِد أكبر من القيمة القائمة على أمثال التفاعل الصحيحة، أو عندما تكون درجة حرارة الاحتراق منخفضة نسبياً. وقد رأينا أن محركات الديزل تعمل ضمن هذه الظروف، وهذا ما يجعلها مصدراً رئيسياً لانبعاثات الكربون. من ناحية أخرى، ينجم الدخان الأبيض الصاعد من المصانع عادة عن تكاثف بخار الماء (وهو ناتج احتراق أيضاً)، ولذا يمثِّل دليلاً على تفاعل تام.

حتى عندما يكون احتراق المادة الكربونية تاماً، تنبعث جسَيْمات أخرى مشتقة من مكوِّنات أخرى موجودة أصلاً في الوقود. يحتوي الفحم الحجري دائماً على رماد غير قابل للاحتراق ذي طبيعة سليكونية بمعظمه. وتبقى بعض العناصر الثانوية في حجرة الاحتراق مع الرواسب السليكونية على شكل رماد، في حين أن الجسَيْمات التي هي أدق تنطلق إلى الغلاف الجوي على شكل رماد متطاير إذا لم يكن قد أُزيل بطرائق التخلُّص من فضلات ما بعد الاحتراق. يبيِّن الجدول 2.6 مجالات تركيب الرماد المتطاير الناتج من احتراق الفحم الحجري. لكن الجدول لا يتضمن الكربون غير المحترق.

الجدول 2.6 مجالات مكوِّنات الرماد المتطاير من احتراق الفحم الحجري(*)

المكوِّن	المجال %	الوسطي %
Si	28−9.0	21
Al	15−4.6	11
Fe	18−2.5	7.6
Ca	22−0.7	6.2
K	2.5−0.3	1.4
S	6.4−0.1	1.3
Mg	4.2−0.2	1.1
Na	6.3−0.1	0.9
Ti	1.0 −0.1	0.7
P	1.0−0.1	0.3
	المجال ($\mu g\, g^{-1}$)	الوسطي ($\mu g\, g^{-1}$)
Zn	2900−27	450
V	أقل من 95−650	270
Cr	650−37	250
Pb	2100−21	170
As	1400−8	160
U	30−11	19
Cd	17−6	12

(*) معظم هذه البيانات قائم على قياسات الرماد المتطاير في الولايات المتحدة الواردة في:

C. C. Ainsworth and D. Rai, *Chemical Characterization of Fossil Fuel Combustion Wastes*, EPRI EA-5321 (Palo Alto, California: Electric Power Research Institute, 1987).

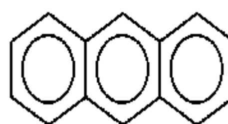
عندما جرى الحد من انبعاثات الكبريت من احتراق الفحم بسيرورة الكنس بالطين الجيري، احتوى الرماد على مستويات عالية من الكبريتات أو كبريتيت الكالسيوم.

تتصف رواسب الرماد المتطاير التي تُحتجز بالماء بأنها قلوية وتصل قيمة عامل حموضتها حتى 11. وهذا يوحي بأن الرماد المتجمِّع في المرسِّبات يمكن أن يُستعمل في إصلاح التربة الحمضية بوصفه جيراً رخيص الثمن. إلا أن وجود العناصر الضئيلة الأثر بتراكيز كبيرة نسبياً في الرواسب يجعل من التخلُّص من الرماد المتجمِّع في المرسِّبات مشكلة. فالمعادن التي من قبيل الرصاص والزئبق تظهر متوضِّعة على سطوح جسَيمات المادة البالغة الدقة. وهذا يدعم نظرية مفادها أن المعادن ذات درجة الغليان المنخفضة الموجودة في الوقود تتطاير في أثناء الاحتراق، ثم تتكاثف على سطوح جسَيْمات الرماد في المناطق الباردة من الفرن أو المحرقة. ونظراً إلى توضُّعها على السطوح، تكون سهلة التسرُّب ومتاحة للكائنات الحية كي تتناولها. سوف نقول المزيد في الفصل التاسع عشر على الرماد الناتج من حرق النفايات الصلبة في المدن.

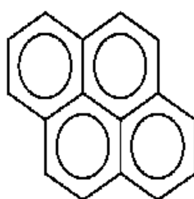
المواد الهدروكربونية المتعددة الحلقات العطرية

(Polyaromatic hydrocarbons)

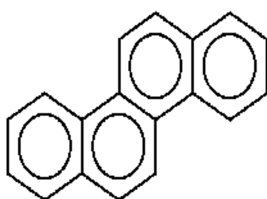
إحدى نواتج الاحتراق التي دُرست على نطاق واسع التي تمثِّل مصدراً هاماً للقلق بسبب خواصها المسرطنة هي فئة من المركَّبات التي تسمى الهدروكربون متعدد الحلقات العطرية polyaromatic hydrocarbon PAHs. تتكوَّن هذه المركَّبات ذات الـــ 2–8 حلقات عطرية حين حرق الخشب والفحم الحجري وأنواع الوقود الأخرى القائمة على الكربون بوجود مقادير محدودة من الأكسجين. وعلى غرار الكربون العنصري، تُعتبر هذه المواد نواتج لاحتراق غير تام عند درجات حرارة منخفضة نسبياً. وأحد المصادر النقطية الأخرى لإصدار تلك المواد هو ما يحصل في أثناء إنتاج الألمنيوم. تتضمن المواد الهدروكربونية متعددة الحلقات العطرية الشائعة مركَّبات زاوية angular وطَوْقية pericondensed وخطية linear كتلك المبيَّنة فيما يلي:



أنثراسين anthracene (خطية)



بيرين pyrene (طوقية)



كريسين chrysene (زاوية)

لقد جرى تحديد أكثر من 150 مركَّبا هدروكربونيًّا ثنائياً حتى ثماني الحلقات العطرية، بعضها مع ألكيل أو ما شابهه، على أنها نواتج موجودة في الدخان. ومع أن هذه المركَّبات توصف بأنها عطرية، فإن تطبيق قاعدة هَكِّلْ Huckel يُشير إلى أن أجناساً من قبيل البيرين pyrene لا تخضع للقاعدة " $2\pi+4n$ إلكترون رابط " التي تُعبِّر عن العطرية. إلا أن القاعدة تتحقق إذا أخذنا في الحسبان محيطيات المركَّب فقط. ومع ذلك، سوف نعامل جميع المواد الهدروكربونية المتعددة الحلقات العطرية على أنها عطرية، وسوف نرسم بُناها وفقاً لذلك. وتختلف الكتل المولية لتلك المواد من 128 حتى ما يزيد على 300 بكثير. والأجناس ذات الكتلة المولية الصغيرة منها متطايرة إلى حدٍّ ما، في حين أن تلك ذات الكتلة المولية الكبيرة توجد على شكل أجسام صلبة متوضِّعة عادة على سطوح السخام أو جسَيْمات نواتج الاحتراق الأخرى. ورُصد الكريسين Chrysene (كتلة مولية = 228) أيضا موزَّعاً تقريباً بالتساوي بين الطورين البخاري والصلب.

وأشارت القياسات التي أُجريت في مدينة هاميلتون الصناعية بأونتاريو إلى وجود مواد هدروكربونية متعددة الحلقات العطرية بتركيز يساوي $10\,\mathrm{ng\,m^{-3}}$ في الصيف و $30\,\mathrm{ng\,m^{-3}}$ في الشتاء[1]. ووُجد أن تلك المواد تقترن بجسَيْمات سخام أقطار 80% منها أقل من 3.3 مكرون. صحيحٌ أننا نتوقع العثور على مركَّبات هدروكربونية متعددة الحلقات العطرية في مراكز المدن الصناعية، إلا أننا لا نتوقع وجودها في مناطق بعيدة عن مصادر الاحتراق الرئيسية. لكن تراكيز تساوي $1\,\mathrm{ng\,m^{-3}}$ أو أكثر قد اكتُشفت في منطقة القطب الشمالي الأمريكية. وهذا دليل على عدم قابليتها للتفاعل، ومن ثَمَّ على بقائها محمولة ضمن تيارات الرياح من مصادر بعيدة في أوراسيا (فيما بين أوروبا وآسيا) وأمريكا الشمالية. والمدة التي تستغرقها تلك الرحلة تزيد على سنة كاملة. وقد وُصِف ذلك السلوك بأنه *مفعول الجُنذُب* *grasshopper effect*. ففي أثناء فصل الصيف، تساعد الريح الجنوبية ودرجات الحرارة العالية نقل الطور الغازي باتجاه الشمال، أما في الشتاء فتحصل مساعدة الأطوار الصلبة، وهذا يؤدي إلى تناقص النقل بتيارات الهواء المتجهة شمالاً، وتبقى المركَّبات ساكنة تقريباً. وتحصل قفزة أخرى نحو القطب في الفصل الدافئ القادم.

---

[1] V. A. Sidorov, *Organic Chemistry of the Earth's Atmosphere* (Berlin: Springer-Verlag, 1990).

رذاذات التكاثف: كبريتات الأمونيوم

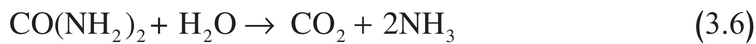
(Condensation aerosols-ammonium sulfate)

ثمة كثير من السيرورات الكيميائية المتنوعة التي تتضمن متفاعلات غازية يمكن أن تؤدي إلى تكاثف جسَيْمات معلَّقة سائلة أو صلبة في الجو. والمكوِّنان الرئيسيان الناجمان عن تكاثف الرذاذات الآتية من اليابسة والبحر هما كبريتات هدروجين الأمونيوم (NH_4HSO_4) وكبريتات الأمونيوم ($(NH_4)_2SO_4$)، ويتولَّد كل من هذين الجنسين الصلبين نتيجة لسلسلتي تفاعل متوازيتين. تبدأ السلسلة الأولى بصيغ كبريت عضوية مُرجَعة (حالة الأكسدة 2−) من قبيل كبريتيد ثنائي الميثيل $(CH_3)_2S$.

ووفقاً لما ناقشناه بالتفصيل في الفصل الخامس، تحوِّل تفاعلات الأكسدة، التي يعمل فيها الأكسجين وجذر الهدروكسيل عوامل أكسدة، الغازات المُرجَعة المحتوية على الكبريت إلى ثاني أكسيد الكبريت. ويخضع ثاني أكسيد الكبريت هذا، المعزَّز بكميات إضافية تتحرر مباشرة من مصادر أخرى معظمها صناعي، إلى مزيد من الأكسدة لتكوين حمض الكبريت.

وفي نفس الوقت، تنطلق إلى الغلاف الجوي أمونيا من مصادر متعددة، طبيعية ومن صنع البشر، متيحة تكوين رذاذات كبريتات الأمونيوم الآنفة الذكر.

في أثناء التفكُّك الجرثومي للكتلة الحيوية الميتة والمادة العضوية في التربة والماء، تتفاعل مركَّبات نتروجينية من قبيل البروتينات مع الأمونيا لتحرِّر شوارد أمونيا/أمونيوم في الجو المحيط. وأحد المصادر الهامة للكتلة الحيوية الغنية بالنتروجين التي تخضع لهذه التفاعلات هو روث الحيوانات المجمَّع أو المنثور فوق التربة. عندما يوضع قطيع حيوانات كبير في مكان مغلق محدود المساحة، فإن ذلك سوف يؤدي إلى مشكلة. فأحد مركَّبات النتروجين في بول الحيوانات هو اليوريا الذي يتفاعل مع الماء لإنتاج الأمونيا وثاني أكسيد الكربون:



$$CO(NH_2)_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + 2NH_3 \qquad (3.6)$$

وتعتمد نسبة النتروجين المتحرر على درجة الحرارة والرطوبة وتركيبة التربة وعامل الحموضة pH، وعلى طبيعة النباتات التي تنمو حيث يوضع الروث. لكن على

النطاق العالمي، فقد تصل نسبة النتروجين الذي يتطاير على شكل أمونيا من فضلات الحيوانات إلى 20%.

وعلى نحو مشابه، عندما تُستعمل أسمدة صنعية تحتوي على نتروجين مُرجَع (شوارد أمونيوم أو يوريا)، من الممكن أن تتحرَّر أجناس من الأمونيا. تنشأ الأمونيا الغازية في بيئة قلوية، في حين أن شوارد الأمونيوم تُشجَّع في الظروف الحمضية أو المعتدلة. وتنحل شوارد الأمونيوم في محلول التربة المائي، وبافتراض أن قيمة عامل حموضة التربة ليست كبيرة جداً، تثبُت في مواقع تبادل الشحنة الموجبة (الفصل الثامن عشر) و/أو تتأكسد لتتحول إلى نترات قبل أن تمتصها المزروعات.

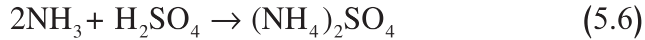
يكون تطاير الأمونيا قليلاً إذا حصل تفكُّك المادة العضوية في تربة جيدة التهوية أو إذا كان السماد مخلوطاً بالتربة السطحية وامتصه النبات بكفاءة. من ناحية أخرى، حينما يُستعمل نفس هذا السماد في تربة مشبعة بالماء نتيجة لطوفان أو إغراق في أثناء تنمية الأرز، تحافظ ظروف الإرجاع على النتروجين في صيغة الأمونيا/أمونيوم، وتبعاً لعامل حموضة محلول التربة، يمكن أن يحصل تطاير كبير للأمونيا.

وتتحرَّر أمونيا إضافية من عدد من السيرورات الصناعية أيضاً.

تتفاعل الأمونيا مع حمض الكبريت لتكوين كبريتات هدروجين الأمونيوم أو كبريتات الأمونيوم (التفاعلان 4.6 و5.6) على شكل جسَيْمات تقع أقطارها ما بين 0.1 و 1 مكرون تقريباً. ونظراً إلى أن كمية حمض الكبريت تكون زائدة عادة، يكون المركَّب الأول هو المهيمن في معظم الحالات:



$$NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow NH_4HSO_4 \qquad (4.6)$$



$$2NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 \qquad (5.6)$$

وتعمل جسَيْمات ملح الكبريتات الأليفة للماء بوصفها نوى يتكاثف الماء حولها لتكوين الغيم. وحيثما يكون ثمة تركيز عال من الجسَيْمات، تتألف الغيوم من عدد كبير من القُطَيْرات البالغة الصغر. وهذه الغيوم أكثر ابيضاضاً وأشد عكساً للضوء من تلك التي تحتوي على عدد أقل من القطرات الكبيرة. وهذه واحدة من الطرائق التي تؤثِّر بها الرذاذات الجوية في مقدرة الغيوم على عكس الضوء التي تُعتبر منظِّماً هاماً للمناخ الأرضي.

وتتكوَّن نترات الأمونيوم بطريقة مشابهة في تفاعل مماثل بين الأمونيا وحمض النتريك.

سديم القطب الشمالي: تلوُّث الغلاف الجوي في منطقة نائية

(Arctic haze –atmospheric pollution in a remote area)

استعمل ج. مورَّاي ميتشِل (J. Murray Mitchell) مصطلح "سديم القطب الشمالي" قبل 40 عاماً لوصف ظروف الرؤية المتدنية التي تُلاحَظ في أثناء رحلات استطلاع الطقس الجوية في القطب الشمالي[2]. واليوم، يحمل هذا المصطلح معنى السديم الناجم عن التلوُّث الجوي في جزء من الأرض يُنظر إليه على أنه نقي البيئة. وقد ساعدت الاستقصاءات العلمية منذ بدايات سبعينيات القرن العشرين على اكتسابنا لفهم أفضل لسبب هذه الظاهرة[3].

ينجم سديم القطب الشمالي عن الغبار المحمول على الرياح وعن الانبعاثات الصناعية (التي يهيمن عليها ثاني أكسيد الكبريت، وتتضمن أيضاً مواد هدروكربونية وسخام ومعادن وغازات وجسَيْمات أخرى) التي ترِد إلى القطب الشمالي من مواقع أوراسية غالباً. وثمة تباينات فصلية مميِّزة للسديم. فمن شهر ديسمبر (كانون الأول) حتى شهر إبريل (نيسان)، عندما يغطي الهواء القطبي مساحات شاسعة تمتد بعيداً نحو الجنوب، ومنها بعض المناطق المكتظة صناعياً في أوراسيا وشمال أمريكا، يبلغ سديم القطب الشمالي ذروته نتيجة النقل المتزايد للجسَيْمات والملوِّثات الغازية إلى الشمال. وفي أثناء فصل الشتاء الشمالي، تكون سيرورات التنظيف الجوية الطبيعية أقل كفاءة في جو القطب البارد الجاف، وهذا يؤدي إلى مستويات رذاذات أعلى. وثمة عامل هام آخر في تكوين السديم هو الارتفاع الحاد في درجة الحرارة مع زيادة الارتفاع عن سطح الأرض الذي يحصل في القطب الشمالي في نهاية الشتاء وبداية الربيع، حيث يمكن أن يصل الفرق في درجة الحرارة إلى 30–40 درجة مئوية فيما بين درجة حرارة سطح الأرض ودرجة حرارة الهواء الأكثر دفئاً (مع أنه بارد جداً) الموجود حتى ارتفاعات تصل حتى عدة مئات من الأمتار.

يتألف سديم القطب الشمالي عموماً من جسَيْمات ذات خواص كيميائية وفيزيائية متغيِّرة. وتختلف تراكيز الجسَيْمات من $10\,cm^{-3}$ حتى $4000\,cm^{-3}$ مع وسطي هندسي

---

[2] J. Murray Mitchell, "Visual Range in the Polar Regions with Particular Reference to the Alaskan Arctic," *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, Special Supplement (1956), pp. 195-211.

[3] L. A. Barrie, "Arctic Air Pollution: An Overview of Current Knowledge," *Atmospheric Environment*, vol. 20 (1986), pp. 643-663.

يساوي 200−350 جسَيْماً في السنتيمتر المكعب. أما أكثر الجسَيْمات عدداً فهي تلك التي تقع مقاساتها في المجال 0.005−0.2 مكرون. وتتألف الجسيْمات التي تساوي أقطارها 0.1−1 مكرون من رذاذات مشتقة من الكبريتات، وهي المسؤول الأول عن السديم المرئي. وثمة أيضاً جسيْمات خشنة في المجال 1−10 مكرون، وجسيْمات عملاقة (> 10 مكرون) تأتي من التربة ورذاذ البحر في المقام الأول. ومع أن الجسيْمات التي هي أكبر تُسهم بنسبة كبيرة من كتلة الرذاذات، فإن عددها صغير نسبياً وتأثيرها قليل في المشهد الفعلي للسديم.

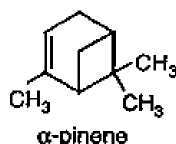
ينتشر السديم فوق مساحة هائلة ممتداً على مدى 800−1300 كيلو متر، ويحتل ارتفاعات تقل عن 9 كيلو متر، مع تركيز أعظمي عند ارتفاع يساوي 4−5 كيلو متر. أما التركيب الوسطي المعلن للسديم في المدة من يناير (كانون الثاني) حتى إبريل (نيسان) فهو: $2\,\mu g\,m^{-3}$ من الــ SO_4^{2-}، و $1.0\,\mu g\,m^{-3}$ من مركَّبات عضوية (غير محدَّدة)، و $0.3\text{-}0.5\,\mu g\,m^{-3}$ من الكربون الأسود، مع تراكيز أقل من مواد أخرى، إضافة إلى بضعة $\mu g\,m^{-3}$ من الماء.

أما المدة ما بين مايو (أيار) حتى نوفمبر (تشرين الثاني) فتتصف بسديم أضعف بــ 20−40 مرة. وفي تلك المدة، تتألف الرذاذات المتبقية بمعظمها من غبار محمول على الرياح إضافة إلى رذاذ البحر.

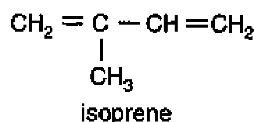
نوى التكاثف العضوية (Organic condensation nuclei)

تُعتبر تفاعلات تكوين الضباب الدخاني (الفصل الرابع) مثالاً لسيرورات التكاثف المعقدة التي تنتهي بتكوُّن الرذاذات السائلة. وبواسطة تفاعلات مشابهة، يتكوَّن بعض أنواع نوى التكاثف العضوية organic condensation nuclei في سيرورات طبيعية إلى حد بعيد. والمثال الجيد على ذلك هو السديم الذي ينشأ فوق المناطق المكتظة بالغابات في أثناء أيام الصيف الدافئة. تتصف التربينات terpenes والمركَّبات المشابهة بأنها مواد كيميائية ذات كتلة مولية صغيرة، وتتركَّب ضمن أوراق وجذوع نباتات مختلفة. وهي مركَّبات طيارة نسبياً، ولذا تنطلق إلى الجو ناشرة الرائحة العطرية الجذابة التي تمتاز بها الغابات. وأحد التِربينات، أي بينين−ألفا $\alpha-$pinene، تُنتِجه أجناس مخروطية الثمرة

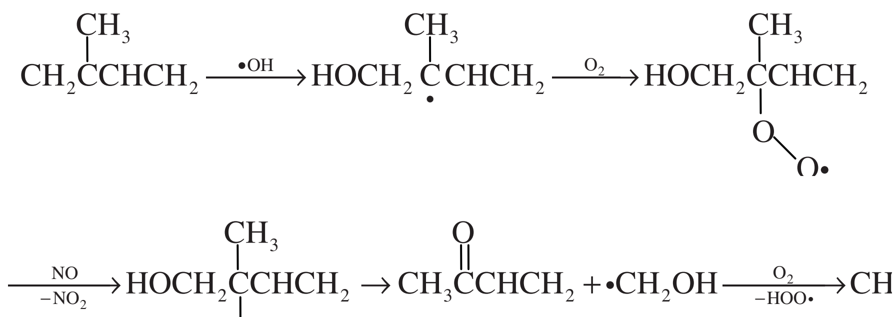
كالصنوبر والراتنج، وقد قيس تركيزه في جو الغابة فكان $0.1-50\,ppbv$ ($0.5-300\,\mu g\,m^{-3}$).



وفيما يخص الأشجار الموسمية الخضرة، ومنها الصفصاف والسنديان والحور، فإن أكثر النواتج المنبعثة منها والمميزة لها هو الإيزوبرين isoprene الذي تبيَّن أن تركيزه يساوي $1-10$ ppbv (أي $3\text{-}30\,\mu g\,m^{-3}$). يعتمد معدَّل انبعاث هذه المركَّبات وغيرها على جنس الشجرة، ويكون ذلك المعدَّل أعظميا في أثناء النهار وعند درجات الحرارة الدافئة:



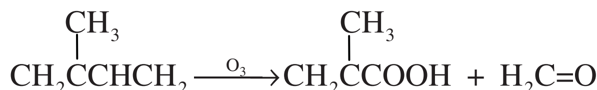
ويتصف كل من الإيزوبرين والتربينات بالتفاعلية العالية من حيث الأكسدة الكيميائية الضوئية، وهي تخضع إلى تفاعلات تُشابه كثيراً سيرورات تكوين الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي في المدن. وقد اقتُرحت طريقتان لأكسدتها[4]، أولاهما تتضمن وجود أجناس أكاسيد الآزوت بوصفها مصدراً لجذر الهدروكسيل. وتوضِّح سلسلة التفاعل 6.6 أكسدة الإيزوبرين المُبتَدأة بجذر الهدروكسيل:

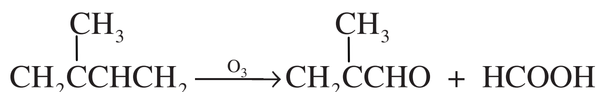


[4] Sidorov, *Organic Chemistry of the Earth's Atmosphere*, and P. L. Hanst, J. W. Spence, and E. O. Edney, "Carbon Monoxide Production in Photooxidation of Organic Molecules in the Air," *Atmospheric Environment*, vol. 14 (1980), p. 1077.

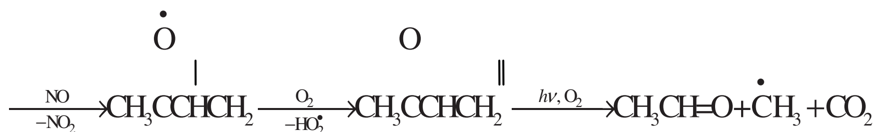
$$k_{6.6,\text{overall}} \approx 9\times10^{-11}\,\text{cm}^{-3}\ \text{molecule}^{-1}\ \text{s}^{-1} \qquad (6.6)$$

وثمة طريقة أكسدة أخرى باستعمال جذر الهدروكسيل أو الأوزون اللذين يمكن أن يسلُكا مسارات عدة لتكوين طيف من النواتج التي يبين التفاعل 7.6 بعضاً منها:









$$k_{7.6,\text{overall}} \approx 10^{-16}\,\text{cm}^{-3}\ \text{molecule}^{-1}\ \text{s}^{-1} \qquad (7.6)$$

يساوي ثابت المعدل $k_{6.6,\text{overall}}$ المرصود لأكسدة الإيزوبرين المُبتدَأة بالهدروكسيل نحو $10^{-10}\,\text{cm}^{-3}\ \text{molecule}^{-1}\ \text{s}^{-1}$، أما ثابت المعدّل في السلسلة القائمة على الأوزون $k_{7.6,\text{overall}}$ فهو أصغر كثيراً ويساوي نحو $10^{-16}\,\text{cm}^{-3}\ \text{molecule}^{-1}\ \text{s}^{-1}$. ومع ذلك يمكن للطريقتين أن تُسهما بالتساوي تقريباً في أكسدة الإيزوبرين. هذا لأن جذر الهدروكسيل موجود بنسب مزج أصغر من تلك التي للأوزون. فتركيز جذر الهدروكسيل يساوي نحو 10^{-5}ppbv، وهذا صغير جداً مقارنة بتركيز الأوزون الذي

يساوي 30 ppbv. وهذه مستويات شائعة للجنسين في مناطق الغابات البعيدة عن المؤثِّرات الحَضَرية.

وتمثِّل النواتج المُغْناة بالأكسجين، ومنها الألديهيدات والكيتونات والحموض الكربوكسيلية، بعضاً من مكوِّنات السديم الكيميائي الضوئي، الذي تتميز به بعض الغابات التي تكون مشمسة وصافية في حال عدم وجوده. وتعدُّ جبال الدخان العظمى في شمال كارولاينا في الولايات المتحدة مثالاً جيداً يُستشهد به على المكان الذي تتجلى فيه هذه الظاهرة بوضوح. وفي السنوات الأخيرة، ازداد معدل انبعاث المركَّبات العضوية المتطايرة من غابات الولايات المتحدة عملياً بمعدل 6% لكل عقد من السنين، وكانت الزيادات أكبر في الولايات الجنوبية. ومع ذلك، فإن من الممكن للأنشطة البشرية أن تؤثِّر في هذه السيرورة الطبيعية لأن مقادير المتفاعلات التي من قبيل الأوزون وأكاسيد النتروجين اللازمة لتكوين السديم تتعزَّز بنواتج الاحتراق والسيرورات الأخرى. تقل أقطار جسَيْمات الرذاذات في السديم عادة عن 0.3 مكرون، لكنها تبقى ضمن مجال مقاسات جسَيْمات إيتكِن والجسيْمات الكبيرة. وتُقدَّر الانبعاثات العالمية للأجناس العضوية الغازية من الغابات بنحو 20 ترا غرام في السنة.

النقطة الرئيسية 2.6 تأتي الرذاذات الجوية من مصادر طبيعية (رذاذ بحري وغبار وغيرهما) ومن مصادر من صنع البشر (صناعة واحتراق وغيرهما)، ويمكن توليدها بسيرورات تكاثف في الجو.

2.6 تراكيز الرذاذات وأعمارها

(Aerosol concentration and lifetimes)

يتضمن الجدول 3.6 مجالات التراكيز الكلية الشائعة للرذاذات. والقيم معطاة دائماً بوحدات عدد الجسَيْمات أو كتلتها في وحدة الحجم من الهواء. لا يمكن استعمال التراكيز التي تتضمن مولات (نسب مزج) هنا لأن الرذاذات تتألف دائماً من مزيج من أجناس غير محددة تحديداً جيداً.

الجدول 3.6 مجالات تراكيز الرذاذات الكلية في البيئات الجغرافية المختلفة

البيئة الجغرافية	التركيز الشائع $\mu g\,m^{-1}$
محيطات مفتوحة	150–10
شاطئ البحر	حتى 500
مناطق ريفية زراعية	50–10
مناطق جافة	حتى 500
جو المدن	حتى 200

ومع أن جسيْمات الرذاذات تتألف من مواد سائلة أو صلبة، إلا أن تركيزها الكتلي في الجو قد لا يكون كبيراً كذاك الذي للمكوِّنات الغازية الثانوية. تساوي نسبة المزج الوسطية لغاز الميثان في الجو 1.7 ppmv، وهذه قيمة تكافئ 1200 مكرو غرام من المركَّب في المتر المكعب من الهواء. وهذا التركيز أعلى كثيراً من الــ 10–100 مكرو غرام في المتر المكعب المعهود في التركيز الكلي لكثير من الرذاذات الجوية.

وثمة نوعان من السيرورات الفيزيائية على درجة عالية من الأهمية في تحديد أعمار جسيْمات الرذاذات. السيرورة الأولى هي التوضُّع (settling)، وهي الوسيلة الرئيسية لزوال الجسَيْمات الكبيرة من الغلاف الجوي. يحصل التوضُّع نتيجة لقوة الثقالة، ويجري وصفه بطريقة بسيطة بواسطة علاقة ستوكس Stokes. فتبعاً للمبيَّن في المعادلة 8.6، يُحدِّد قانون ستوكس القيمة النهائية لسرعة توضُّع جسيْمات كروية (الشكل 1.6) تسقط بتأثير قوة الثقالة ضمن سائل:

$$v_t = \frac{(\rho_P - \rho_a) C\ g\ d_P^2}{18\eta} \qquad (8.6)$$

v_t هي سرعة الجسيْم الانتهائية مقدَّرة بـــ $m\,s^{-1}$، و ρ_P هي كثافة الجسيْم مقدَّرة بـــ $g\,m^{-3}$، و ρ_a هي كثافة الهواء وتساوي $1.2\times10^3\,g\,m^{-3}$ عند $25^\circ C$ و P°. و C هو عامل ستوكس–كانِّينهام Stokes-Cunningham لتصحيح الانزلاق (انظر الجدول

4.6)، و $g = 9.8\,\mathrm{m\,s^{-2}}$ هو تسارع الثقالة الأرضية، و d_P هو قطر الجسيْم مقدَّراً بالمتر، و η هي لزوجة الهواء وتساوي $1.9\times10^{-2}\,\mathrm{g\,m^{-1}s^{-1}}$ عند $25^{\circ}\mathrm{C}$ و P°.

يُعبِّر عامل تصحيح الانزلاق العديم الوحدة عن الطبيعة غير المستمرة لتأثيرات السائل المتبادلة عندما يكون مقاس الجسيْم صغيراً مقارنة بالمسار الجزيئي الوسطي الحر في الهواء.

الجدول 4.6 خواص سقوط الرذاذات بافتراض أن جسيْماتها كروية الشكل وذات كثافة تساوي $20\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$ عند $25^{\circ}\mathrm{C}$ و P°

d_P (μm)	C	v_t $(\mathrm{cm\,s^{-1}})$	D $(\mathrm{m^2s^{-1}})$	(*)$t_{1/2}$
0.001	216		5.14×10^{-6}	1 دقيقة
0.005	43.6		2.07×10^{-7}	0.5 ساعة
0.01	22.2		5.24×10^{-8}	2 ساعة
0.05	4.95		2.35×10^{-9}	38 ساعة
0.1	2.85	1.7×10^{-4}	6.75×10^{-10}	110 ساعة
0.5	1.326	2.0×10^{-3}	6.32×10^{-11}	520 ساعة
1.0	1.164	6.8×10^{-3}	2.77×10^{-11}	690 ساعة
5.0	1.032	1.5×10^{-1}		
10.0	1.016	6.0×10^{-1}		
50.0	1.003	15		
100.0	1.0016	58		

(*) تقوم حسابات عمر النصف على أساس التكتُّل. وقد افتُرضت كثافة لعدد الجسيْمات في هذه الحسابات تساوي $10^9\,m^{-3}$.

المثال 1.6 **السرعة الانتهائية لجسيْم من الرذاذات**

يساوي قطر جسيْم غبار من أصل جيولوجي 10 مكرونات، وتساوي كثافته $2.5\,\mathrm{g\,mL^{-1}}$ $(= 2.5\times10^{6}\,\mathrm{g\,m^{-3}})$. احسب سرعته الانتهائية.

$$v_{\mathrm{t}} = \frac{(2.5\times10^{6} - 1.2\times10^{3})\times1.016\times9.8(10\times10^{-6})^{2}}{18\times1.9\times10^{-2}}$$

$$= 7.3\times10^{-3}\ \mathrm{m\,s^{-1}}$$

$$= 0.73\,\mathrm{cm\,s^{-1}}$$

يمكن إهمال كثافة الهواء في هذه الحسابات مقارنة بكثافات معظم الجسيْمات.

تُعاكس حركة الهواء نحو الأعلى التي تحصل بالحَمْل الحراري الطبيعي الحركة نحو الأسفل. لذا، يمكن تعميم أن الجسيْمات التي تزيد مقاساتها على 10 مكرونات تُعتبر قابلة للتوضُّع، أما تلك التي تقل أقطارها عن تلك القيمة فتبقى معلَّقة في الغلاف الجوي إلى أن تُزال منه بسيرورات أخرى من قبيل الغسل بماء المطر. يتضمن الجدول 4.6 والشكل 1.6 تقديرات لسرعات التوضُّع الانتهائية. وقد أُدخل عدد من التقريبات والافتراضات عن كثافات وأشكال الجسيْمات في حساب تلك التقديرات.

والسيرورة الفيزيائية الأخرى التي تحدِّد عمر الجسيْم في الغلاف الجوي هي ما يسمى بالتكتُّل coagulation. وتنطوي هذه السيرورة على تجمُّع الجسيْمات معاً بواسطة التغلغل البراوْني Brownian diffusion لجسيْمات صغيرة لتكوين جسيْمات أكبر.

يُعطى معدَّل التكتُّل في منظومة جسيْمات متجانسة المقاسات، ولها تركيب وكثافة معيَّنان بـــ:

$$-\frac{dN}{dt} = 4\pi D\,C\,d_{P}\,N^{2} \qquad (9.6)$$

N هو تركيز الجسيْمات مقدَّراً بـــ m^{-3}، و D هو معامل تغلغل الجسيْمات في الهواء مقدَّراً بـــ $m^2\,s^{-1}$، و C هو عامل ستوكس–كانينهام لتصحيح الانزلاق (الجدول 4.6)، و d_P هو قطر الجسيْم مقدَّراً بـــ m. بافتراض أن قيم D و C و d_P ثابتة، يكون معدّل التكتُّل من المرتبة الثانية:

$$-\frac{dN}{dt} = k_2 N^2 \qquad (10.6)$$

ويُعطى عمر النصف، مقدَّرا بالثواني، بـــ:

$$t_{½} = \frac{1}{k_2 N} = \frac{1}{4\pi D\, C\, d_P\, N} \qquad (11.6)$$

المثال 2.6 **عمر النصف (فيما يخص التكتُّل) لجسيْم من الرذاذات الجوية**

تساوي أقطار جسيْمات معلَّقة في الغلاف الجوي 0.01 مكرون، ويساوي تركيزها العددي $N = 10^9\ m^{-3}$. ويُقدَّر عمر النصف فيها بـــ:

$$t_{½} = \frac{1}{4\times3.14\times5.24\times10^{-8}\times22.2\times0.01\times10^{-6}\times10^{9}}$$

$$= 6800\,s$$

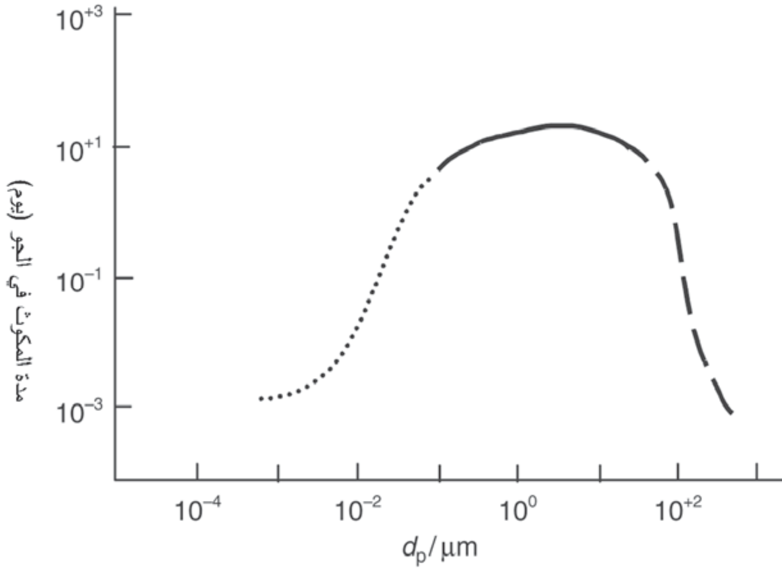
$$\approx 2\,h$$

استعملنا في هذا الحساب قيمة لمعامل تغلغل الجسيْم تساوي $5.24\times10^{-8}\ m^2\,s^{-1}$. وقد حُسبت قيم عمر النصف الواردة في الجدول 4.6 بطريقة مماثلة.

عندما تقارب مقاسات الجسيْمات الأبعاد الجزيئية، تصبح المعادلات السابقة القائمة على تصادمات محدودة بالتغلغل البراوْني غير صحيحة، ويصبح من المفضَّل حساب معدَّل التكتُّل باستعمال علاقات مشتقة من نظرية حركة الغازات.

ونظراً إلى أن تغلغل الجسيْم متناسب عكساً مع مربع قطره، فإن سيرورات التكتُّل تكون أكثر فعالية في حالة الجسيْمات الصغيرة جداً، لكن عندما يُصبح القطر أكبر من 0.01 مكرون تقريباً، تصبح تلك الفعالية مهملة. يتضمن الجدول 4.6 معاملات التغلغل وعوامل تصحيح الانزلاق وسرعات التوضُّع الانتهائية وعمر النصف للجسيْمات في الجو عند $25^{\circ}\mathrm{C}$ و P°.

ونتيجة لتوضُّع الجسيْمات الكبيرة وتكتُّل الجسيْمات الصغيرة، تكون مدد مكوث كل منها في الجو قصيرة نسبياً. ووفقاً للمبيَّن في الشكل 3.6، أطول الجسيْمات عمراً هي تلك التي تقع مقاساتها في المجال المتوسط.



الشكل 3.6: مدد بقاء الجسيْمات في الجو. يشير الخط المنقَّط إلى أن التكتُّل هو سيرورة إزالة الجسيْمات الرئيسية، ويشير الخط المتقطِّع إلى التوضُّع، ويمثِّل الخط المستمر الجسيْمات ذات الأعمار الطويلة نسبياً.

النقطة الرئيسية 3.6 تغطي الجسيْمات المعلَّقة مجالاً من المقاسات يمتد من 1 نانو متر حتى 100 مكرون. والجسيْمات التي تقع مقاساتها في المجال 0.01–10 مكرون هي أكثر الجسيْمات استقراراً في حالة التعلُّق في الغلاف الجوي. والجسيْمات ذات الأقطار التي هي أصغر من 0.01 مكرون تنزع إلى التكتُّل في كينونات أكبر، في حين أن تلك ذات الأقطار التي هي أكبر من 10 مكرونات تتوضَّع بسهولة. أما الجزء من الرذاذات التي تتألَّف من جسيْمات دقيقة جداً فيمثِّل مصدراً للقلق على صحة الإنسان لاقترانه بمشكلات تنفسية.

3.6 الحدُّ من انبعاثات الجسَيْمات الملوِّثة للهواء

(Air pollution control for particulate emission)

من الممكن تقليص انبعاثات جسيْمات الرذاذات من المصادر النقطية التي من قبيل محطات توليد الطاقة الكهربائية حرارياً أو وحدات معالجة الفلزات الصناعية. لكن من الواضح أنه لا يمكن تقليص الانبعاثات من مصادر نقطية أخرى مثل الثورات البركانية. وليس من الممكن أيضاً الحدُّ من انبعاثات الجسيْمات من المصادر غير النقطية، ومنها الرذاذ البحري والغبار الذي تثيره الرياح (ومن أمثلته الحَرْمتان؛ انظر المقطع السابق عن الغبار)، والغابات وحرائق الأرض العشبية. في الحالة الأخيرة، يمكن اتخاذ إجراءات لدرء بعض الحرائق العَرَضية، وهذا يمكن أن يقلِّل من مقدار الرذاذات التي تنطلق إلى الغلاف الجوي.

ويمكن أيضاً تحقيق تقليص في مقادير كثير من المادة الجسَيْمية الصلبة الموجودة تيارات الانبعاثات الغازية الصناعية، وذلك بدرء تكوُّنها بطرائق من قبيل تحسين مردود الاحتراق أو استعمال وقود جيد. لكن في كثير من الحالات لا مفر من تكوُّن وانطلاق بعض الجسيْمات، ولذا يجب احتواء الغازات المطروحة قبل انطلاقها إلى الغلاف الجوي.

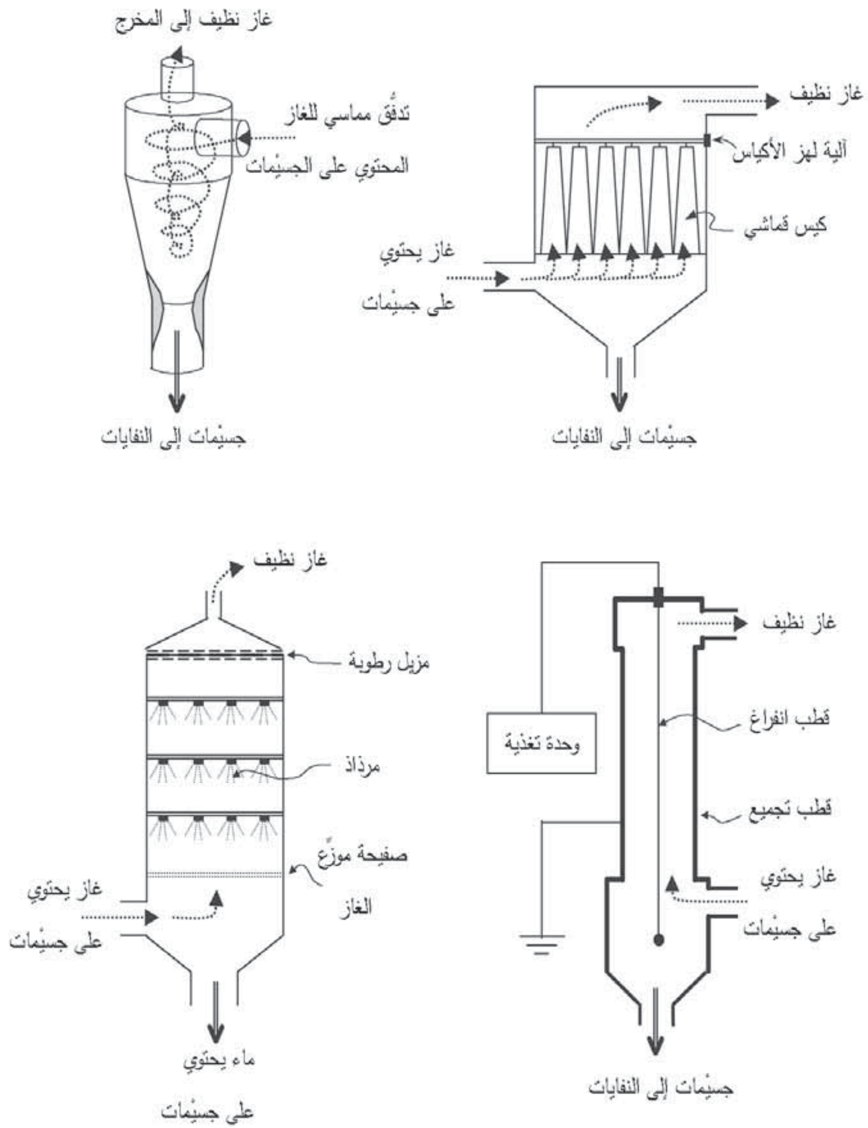
ويتحقق الاحتواء باستعمال تجهيزات تأسُر جسيْمات الرذاذات من تيار الغاز السريع الحركة. ومن الطرائق الشائعة لجمع الجسيْمات حجرات التوضُّع والمدوِّمات والمرشحات القماشية والمكانس والمرسِّبات بالكهرباء الساكنة، وجميعها مبيَّنة برسوم توضيحية بسيطة في الشكل 4.6. ويُري الشكل 5.6 مقارنة بين تلك الطرائق من حيث مقاسات الجسيْمات التي تزيلها بأعلى كفاءة.

تُعتبر حجرات التوضُّع أبسط وسائل تجميع الجسيْمات وهي واحدة من أكثر الطرائق استعمالاً للحد من انبعاث الجسيْمات. وتتضمن بنيتها حجرات مع حواجز متنوعة وأحياز مفتوحة مصممة تتيح للجسيْمات وقتاً كافياً لتتوضَّع بفعل قوة الثقالة. ونظراً إلى أن معدَّلات التوضُّع محدودة بالثقالة، تكون الطريقة أعلى كفاءة في حالة الجسيْمات الكبيرة (أي التي تزيد مقاساتها على 10 مكرونات).

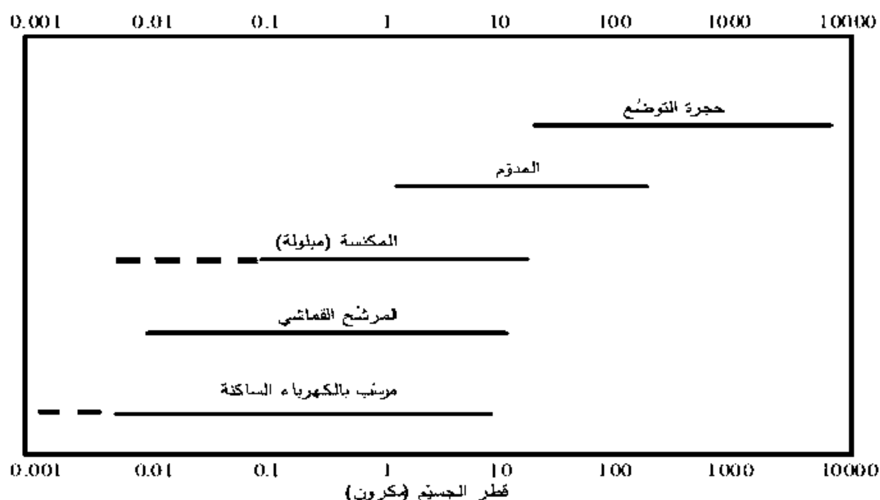
والمدوِّم (cyclone) هو تجهيزة مخروطية الشكل تجعل تيار الغاز المطروح يُدوِّم لولبياً بسرعة ليدفع الجسيْمات الكبيرة نحو جدار المخروط بقوة الطرد المركزية. وحينما تلامس الجسَيْمات الجدار، تنزلق نحو الأسفل داخل المخروط باتجاه حاوية تجميع في الأسفل. يُحدِّد قانون ستوكس كفاءة هذه الطريقة، إلا أنه يمكن تحسين معدَّل التوضُّع كثيراً بزيادة القوة الناجمة عن فعل التدويم بحيث تجعل مجال مقاسات الجسيْمات المزالة يمتد ليشتمل على مقاسات أصغر كثيراً.

ويعمل الكيس أو المرشِّح القماشي بطريقة مشابهة لعمله في مكنسة التخلية الكهربائية حيث يُدفع تيار الهواء ليمر عبر مادة قماشية مسامية. وهذه طريقة فعالة في حالة الجسيْمات التي تقع مقاساتها في المجال 0.01–10 مكرونات. وتتصف الأكياس والمرشِّحات القماشية بالحساسية لدرجة الحرارة والرطوبة لأن المسامات الدقيقة تنسد في أثناء الاستعمال، ولذا يجب تنظيفها دورياً.

وتسمح المكانس بالتماس بين تيار الغاز ورذاذ دقيق من الماء. وباستعمال قطيْرات الماء لأسر الجسيْمات الصغيرة، يزداد حجمها وتصبح قادرة على التوضُّع بسرعة أكبر. وقد جرى تطوير مكانس مختلفة التصميم.



الشكل 4.6: طرائق الحد من تلوُّث الهواء بالرذاذات المنبعثة من مصادر نقطية. الطرائق من أعلى اليسار باتجاه دوران عقارب الساعة: مدوِّم، مرشِّح قماشي، مرسِّب بالكهرباء الساكنة، مكنسة مركدّة.



الشكل 5.6: مقاسات الجسيْمات التي تُزال بكفاءة بطرائق الحد من الرذاذات المختلفة في الصناعة.

> **النقطة الرئيسية 4.6** تقوم تقانات التقاط جسيْمات الرذاذات التي تنطلق من السيرورات الصناعية على الترشيح ومعدَّلات التوضُّع والتضمين في طور مائي والترسيب بالكهرباء الساكنة.

مراجع للاستزادة (Additional Reading)

1. Hidy, G. M., *Aerosols*: *An Industrial and Environmental Science*. Orlando, Florida: Academic Press, Inc., 1984.
2. W. P. Linak and J. O. L. Wendt, "Toxic Metal Emissions from Incineration: Mechanisms and Control," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 19 (1993), pp. 145-85.
3. Pye, K., *Aeolian Dust and Dust Deposits*. London: Academic Press, 1987.

4. Penner, J., D. Hegg, and R. Leaitch, “Unraveling the Role of Aerosols in Climate Change,” *Environmental Science and Technology*, vol. 35 (2001), pp. 332A-40A.

مسائل (Problems)

1. أيُّهما تتوقَّع، قطيْرات الغيم أم قطرات المطر، أن تكون أعلى كفاءة في إزالة الغازات من الغلاف الجوي؟ علِّل الإجابة.

2. يتألف ضباب من 10000 قطيْرة في السنتيمتر المكعب. ويساوي القطر الوسطي للقطيْرات 1.5 مكرون. قارن كتلة الماء في الطور السائل بتلك التي في الطور الغازي إذا كانت درجة الحرارة 35 درجة مئوية وكانت الرطوبة النسبية 100%.

3. قارن عدد مولات جنسَيْ النتروجين–الأكسجين في هواء يحتوي على 300 ppbv من أكسيد النتروجين، مع عدد مولاتهما في ضباب يتألف من 10000 قطيْرة في السنتيمتر المكعب، القطر الوسطي لكلٍّ منها يساوي 2 مكرون، ويحتوي على شوارد نترات تركيزها يساوي $3\times10^{5}\ \mathrm{mol\,L^{-1}}$.

4. تتألف الرذاذات من الرماد المتطاير ($\rho = 1.8\ \mathrm{g\,mL^{-1}}$) من جسيْمات قيمة أقطارها الوسطية تساوي 13 مكروناً وتركيزها يساوي $800\ \mu\mathrm{g\,m^{-3}}$. استعمل القطر الوسطي لحساب سرعة توضُّع ($\mathrm{cm\,s^{-1}}$) ومعدَّل توضُّع ($\mu\mathrm{g\,m^{-2}\,s^{-1}}$) الجسيْمات في هواء ساكن.

5. اقترح سلسلة ممكنة من التفاعلات (بادئا بالأكسدة بواسطة جذر الهدروكسيل) يمكن بواسطتها أكسدة كبريتيد ثنائي الميثيل ($(CH_3)_2S$) لتكوين رذاذات من حمض الكبريت.

6. تقترن مواد الهدروكربون المتعدد الحلقات العطرية عادة بجسيْمات سخام تعمل ممتزات على السطح. احسب مساحتي السطح النسبية والفعلية (الفعلية مقدَّرة بـــ $\mathrm{m^2\,g^{-1}}$) لجسيْمي سخام ($\rho = 0.6\ \mathrm{g\,mL^{-1}}$) قطراهما يساويان 20 و2 مكرون

بافتراض أن شكل الجسيْم كروي. ما هي المفاعيل الصحية المترتبة على تناول الإنسان لمركَّبات مواد الهدروكربون المتعدد الحلقات العطرية.

7. قيست تراكيز الرصاص والكروم في رماد متطاير لأربعة مجالات من أقطار الجسيْمات، وكانت النتائج وفق ما يلي:

	التركيز ($\mu g\, g^{-1}$)	
قطر الجسيْم (مكرون)	**رصاص**	**كروم**
10<	870	330
10−6	990	760
6−2	1100	1800
2>	1300	2700

علِّل تزايد التركيز مع تناقص قطر الجسَيْم.

الفصل السابع

كيمياء أجواء المدن والأجواء المغلقة

(Chemistry of Urban and Indoor Atmosphere)

المواضيع المشمولة

الهواء حيث نعيش

- ملوِّثات الغلاف الجوي الرئيسية في المناطق الحَضَرية
- الغلاف الجوي لمدينة مكسيكو
- العوامل المؤثِّرة في جودة هواء الغلاف الجوي المغلق
- ملوِّثات هواء الغلاف الجوي المغلق

استقصينا في الفصول السابقة بعض السيرورات الكيميائية الهامة التي تحصل في التروبوسفير. ومكَّننا هذا من تحرِّي أنواع معيّنة من التلوُّث الجوي، منها التلوُّث الناجم عن ثاني أكسيد الكبريت والجسيْمات المعلَّقة (الرذاذات) وأول أكسيد الكربون، إضافة إلى طيف من المؤكسدات التي من قبيل الأوزون وفوق الأكاسيد العضوية.

وفي المقطع الحالي سوف نستعمل تلك المعلومات وغيرها لوصف التركيب الكيميائي للهواء في الأماكن التي يعيش فيها الناس. وسوف نبدأ بمعاينة جودة الهواء في المناطق الحَضَرية الرئيسية في العالم. وسوف نرى أن ثمة مشاكل خطيرة في بعض المدن، وأن تلك المشاكل هي إلى حد بعيد عواقب مباشرة وغير مباشرة لاستعمال الطاقة. وعلى وجه الخصوص، يُعتبر احتراق الوقود الأحفوري في الآليات ومرافق التدفئة والتبريد وتوليد الطاقة الكهربائية والصناعة ومعالجة الفضلات مصدراً رئيسياً لتلوُّث الغلاف الجوي. ويؤدي استعمال مشتقات النفط، وخاصة في محركات السيارات، إلى انبعاث أول أكسيد الكربون والمواد الهدروكربونية الطيارة وأكاسيد النتروجين والرصاص عند مستوى سطح الأرض أحياناً. فحيثما تنطلق ترك المركَّبات، تتكوَّن الديهيدات وملوِّثات ثانوية أخرى أيضاً. ويولِّد احتراق الكتلة الحيوية والفحم الحجري تراكيز كبيرة لجسيْمات صلبة إلى جانب أكاسيد النتروجين والمركَّبات الهدروكربونية المتعددة الحلقات العطرية، وثاني أكسيد الكبريت الذي ينبعث أيضاً من معظم أنواع الفحم الحجري في العالم. ويُعدُّ حرق الفضلات الغذائية في جو مفتوح سبباً هاماً لتلوُّث الهواء في كثير من البلدان، ومصدراً لأنواع كثيرة من المركَّبات الكربونية العضوية الطيارة والجسيْمات الصلبة. وتنبعث الجسيْمات من مصادر غير الوقود أيضاً، أهمها الغبار الذي تُثيره حركة الناس والآليات والريح، خاصة في المدن المجاورة للصحارى أو المناطق القاحلة الجافة.

وسوف نستقصي في جزء ثان من هذا الفصل قضايا مشابهة تخص كيمياء الأجواء ضمن المباني. فتبعاً لتصميم البناء، يمكن لنفس نواتج الاحتراق الموجودة في غلاف جو المدينة المفتوح أن تكون مصدر قلق في الداخل. وتُعتبر مواد البناء والإكساء والتنظيف مصادر ممكنة أخرى لتلوُّث الجو.

1.7 ملوِّثات أغلفة جو المدن

(Pollutants in the urban atmosphere)

وُضِعت في كثير من الدول والمناطق مقاييس لتوصيف جودة الهواء، ومن تلك المقاييس التوصيات التي أوصت بها منظمة الصحة العالمية التابعة للأمم المتحدة والتي يتضمن الجدول 1.7 ملخصاً لها (انظر المرجع 3 في نهاية الفصل).

الجدول 1.7 ملخَّص توصيات منظمة الصحة العالمية الخاصة بجودة الهواء(*)

الملوِّث	التركيز الأعظمي الوسطي الموزون زمنيا	مدة التوسيط(**)
ثاني أكسيد الكبريت	$500\,\mu g\,m^{-3}$	10 دقائق
	$350\,\mu g\,m^{-3}$	1 ساعة
	$100\text{-}150\,\mu g\,m^{-3}$	24 ساعة
	$40\text{-}60\,\mu g\,m^{-3}$	1 سنة
أول أكسيد الكربون	$30\,mg\,m^{-3}$	1 ساعة
	$10\,mg\,m^{-3}$	8 ساعات
ثاني أكسيد النتروجين	$400\,\mu g\,m^{-3}$	1 ساعة
	$150\,\mu g\,m^{-3}$	24 ساعة
الأوزون	$150\text{-}200\,\mu g\,m^{-3}$	1 ساعة
	$100\text{-}120\,\mu g\,m^{-3}$	8 ساعات
مادة جُسيْمية معلَّقة (رذاذات)		
دخان أسود	$100\text{-}150\,\mu g\,m^{-3}$	24 ساعة
	$40\text{-}60\,\mu g\,m^{-3}$	1 سنة
جُسيْمات المعلَّقة (الرذاذات) الكلية	$150\text{-}230\,\mu g\,m^{-3}$	24 ساعة
	$60\text{-}90\,\mu g\,m^{-3}$	1 سنة
جسيْمات قابلة للاستنشاق (PM_{10})	$70\,\mu g\,m^{-3}$	24 ساعة
رصاص	$0.5\text{-}1\,\mu g\,m^{-3}$	1 سنة

(*) اقتُبست البيانات من المرجع 3 بعد الموافقة.

(**) المقصود بمدة التوسيط المدة الزمنية التي يجب ألاَّ يتجاوز خلالها الوسطي الموزون التركيز المحدَّد بالتوصيات.

تتضمن التوصيات دائماً المدة الزمنية التي تُجرى خلالها القياسات، لأن خطر تعرُّض الإنسان للملوِّثات وما تنطوي عليه من سمّيّة محتملة تعتمد على كل من تركيزها في الغلاف الجوي وعلى مدة التماس مع الغلاف الجوي:

خطر التعرُّض= التركيز × المدة

لذا فإن نسبة المزج الآمنة خلال 8 ساعات تكون دائماً أصغر من النسبة المسموح بها خلال ساعة واحدة. على سبيل المثال، تنص التوصيات على أنه من المقبول التعرُّض لأول أكسيد كربون تركيزه يساوي $20\,mg\,m^{-3}$ مدة ساعة واحدة، لكن إذا كانت مدة التعرض تصل حتى 8 ساعات أو أكثر فإن التركيز الوسطي يجب ألاَّ يزيد على $10\,mg\,m^{-3}$.

لقد نتجت توصيات منظمة الصحة العالمية من دراسات لجودة الهواء أجراها برنامج الأمم المتحدة للبيئة United Nations Environment Program UNEP في 20 مدينة من مدن العالم الكبرى. والمادة المعروضة في هذا المقطع مقتبسة من تقرير برنامج الأمم المتحدة المذكور (المرجع 3). في هذا المقام، تُعرَّف المدينة الكبرى على أنها منطقة تجمُّع سكاني يزيد عدد سكانها على 10 ملايين نسمة. توجد هذه المدن في جميع القارات عدا أستراليا والقارة القطبية الجنوبية، وهي تمثِّل حالات مناخية وحضارية وتقانية متنوعة. ويُلخِّص الجدول 2.7، بطريقة شبه موضوعية، خواص جودة الهواء في المدن الكبرى.

الجدول 2.7 ملخَّص جودة الهواء في 20 مدينة كبرى من جميع القارات في العالم(*)

المدينة	SO_2	جسيْمات معلَّقة (رذاذات)	CO	NO_2	O_3	Pb
بانكوك	−	++	−	−	−	+
بكين	++	++	لا	−	+	−
بوينس آيرس	لا	+	لا	لا	لا	−

القاهرة	لا	++	+	لا	لا	++
دلهي	–	++	–	–	لا	–
جاكرتا	–	++	+	–	+	+
كاراتشي	–	++	لا	لا	لا	++
كُلكتا	–	++	لا	–	لا	–
لندن	–	–	+	_	–	–
لوس أنجلس	–	+	+	+	++	–
مانيلا	–	++	لا	لا	لا	+
مدينة مكسيكو	++	++	++	+	++	+
موسكو	لا	+	+	+	لا	–
مومباي	–	++	–	–	لا	–
نيويورك	–	–	+	–	+	–
ريو دي جانيرو	+	+	–	لا	لا	–
ساو باولو	–	+	+	+	++	–
سِئول	++	++	–	–	–	–
شانغهاى	+	++	لا	لا	لا	لا
طوكيو	–	–	–	–	++	لا

(*) البيانات مقتبسة من المرجع 3 في نهاية الفصل. –: تلوُّث قليل، ومتطلبات منظمة الصحة الدولية محقَّقة، ويحصل تجاوز الحدود الموصى بها القصيرة الأجل من حين إلى آخر. +: تلوُّث متوسط إلى شديد يتجاوز متطلبات منظمة الصحة الدولية بما يصل إلى مثلين، ويحصل تجاوز الحدود الموصى بها القصيرة الأجل على نحو متكرر في بعض الأماكن. ++: تلوُّث خطير، ويحصل تجاوز الحدود الموصى بها بقدر يزيد على المثليْن. لا: لا توجد بيانات أو البيانات غير كافية.

المادة الجُسيْمية المعلَّقة (Suspended Particular Matter (SPM))

تُعتبر مشكلة التراكيز الزائدة للجسيْمات الجوية مشكلة خطيرة في 12 مدينة كبرى على الأقل. فالمستوى الوسطي في تلك المدن يساوي $200-600\,\mu g\,m^{-3}$، وتتجاوز قيمة التركيز القصوى أحياناً $1000\,\mu g\,m^{-3}$. وتعتمد تأثيرات القيم العالية لتلك التراكيز في صحة الإنسان على طبيعة الجسيْمات. وقد تبيَّن أن الجسيْمات المشتقة من الفحم الحجري، وتلك الموجودة في فئة الجسيْمات التي تقل مقاساتها عن 10 مكرونات، وخاصة التي تقل أقطارها عن 2.5 مكرون، على درجة كبيرة من الخطورة.

وفي بعض المدن، ومنها بكين وشنغهاي وسِئول، تنجم المستويات العالية للجسيْمات المعلقة (الرذاذات) عن التدفئة المنزلية في المقام الأول، وهي تنجم أيضاً في الطبيعة عن الغبار الذي تثيره الريح في بكين والقاهرة ودلهي وكاراتشي ومدينة مكسيكو. ومن بين العشرين مدينة المذكورة، لم تحقِّق متطلبات منظمة الصحة الدولية الخاصة بالجسيْمات المعلَّقة (الرذاذات) سوى لندن ونيويورك وطوكيو.

أول أكسيد الكربون (Carbon monoxide)

في المناطق الحَضَرية، تختلف قيم تراكيز أول أكسيد الكربون كثيراً على مسافات قصيرة، وتعتمد على البعد عن المناطق ذات الحركة المرورية الكثيفة. وليس من المفاجئ أن يُعثر على مستويات عالية من أول أكسيد الكربون في أوقات ومناطق معينة من مدن مزدحمة بالسيارات مثل مدينة مكسيكو ولندن ونيويورك ولوس آنجلس.

ثاني أكسيد الكبريت (Sulfur dioxide)

توجد في مدن عدة، منها بكين وسِئول ومدينة مكسيكو، مستويات محيطية عالية من ثاني أكسيد الكبريت الذي يتجاوز تركيزه الوسطي السنوي توصيات منظمة الصحة العالمية بما يصل حتى ثلاث مرات. حتى إن التركيز اليومي الأقصى يزيد أحياناً على القيمة العليا المحددة لمدة 10 دقائق.

وفي المقابل، ثمة 12 مدينة تبدو محافظة على تراكيز لثاني أكسيد الكبريت تقل كثيراً عن القيمة الموصى بها، إلا أنه جرى أيضاً رصد تجاوزات قصيرة الأجل في لندن وساو باولو، وفي كُلكتا في أثناء فصل الجفاف. ونظراً إلى تقييد استعمال الفحم الحجري في كثير من المدن، كان ثمة انخفاض ملحوظ في تراكيز ثاني أكسيد الكبريت خلال العقد الماضي، وثمة توقُّعات بحصول مزيد من التحسينات.

ثاني أكسيد النتروجين (Nitrogen dioxide)

لا يوجد إلا القليل من البيانات عن التراكيز الجوية لمكوِّن الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي هذا. ومن بين المدن التي أُجريت القياسات فيها، أظهرت مدينة مكسيكو ولوس آنجلس وساو باولو وموسكو تراكيز قصيرة الأجل تجاوزت الحدود الموصى بها. ويمكن توقُّع وجود مستويات عالية من أكاسيد النتروجين (وقد قيست في بعض الحالات) حيثما يُستعمل الكيروسين أو الغاز الطبيعي للتدفئة أو الطهي في المنازل، إلا إذا كانت ثمة تهوية جيدة.

الأوزون (Ozone)

وُجِدت تراكيز الأوزون عالية مراراً في لوس آنجلس ومدينة مكسيكو وساو باولو وطوكيو. ومثَّلت مدينة مكسيكو أسوأ حالة، فقد بلغ التركيز فيها $900\,\mu g\,m^{-3}$، وهي قيمة أكبر بأربع مرات من الحد الأعلى الذي أوصت منظمة الصحة الدولية بعدم تجاوزه. وقد تجاوزت عدة مدن أخرى الحدود الموصى بها، ولم تتوفَّر بيانات كافية في 10 مدن من المدن التي جرى استقصاء الأوزون فيها.

الرصاص (Lead)

يعتمد الرصاص المحمول في الغلاف الجوي على كثافة عدد السيارات الموجودة المنطقة، وعلى تركيز المُحسِّنات الرصاصية المضافة إلى الوقود، وعلى توفُّر الوقود الخالي من الرصاص. وتختلف تراكيز الرصاص في البنزين المُحسَّن بالرصاص من 0.1

حتى 2 غرام في اللتر، برغم التزايد في منع استعمال رصاص رباعي الإيثيل بغية زيادة رقم أوكتان الوقود والاستعاضة عنه بمركَّبات أقل سمّيّة. لكن المحركات ذات الأداء العالي، من قبيل تلك المستعملة في سيارات السباق، تتطلب استعمال الوقود المحسَّن بالرصاص. لقد كانت تراكيز الرصاص الجوية في القاهرة وكاراتشي زائدة دائماً، وكانت مستوياته في بانكوك وجاكرتا ومانيلا ومدينة مكسيكو أعلى إلى حد ما. وتوجد لدى المدن الأخيرة خطط لتقليص أو إلغاء الإضافات الرصاصية إلى البنزين. وقد غدت تراكيز الرصاص الجوية المقاسة أقل حيثما استُبعد رصاص رباعي الإيثيل من الاستعمال فعلاً. ومن تلك الأمكنة مدن البرازيل حيث يُستعمل البنزين الكحولي gasohol المنخفض الرصاص المُنتَج من قصب السكر غالباً. إلا أن تراكيز عالية من الرصاص ما زالت متبقية في التربة على جوانب الطرق في جميع أنحاء العالم.

دراسة حالة: دليل جودة الهواء في الولايات المتحدة

(Case study-an air quality index (AQI) in USa)

تقيس وكالة حماية البيئة الأمريكية جودة الهواء في جميع أنحاء الولايات المتحدة وتنشر جدولاً يومياً بقيم دليل جودة الهواء (Air Quality Index) اعتماداً على القياسات المُجراة. تُقاس تراكيز الملوِّثات الرئيسية الستة التالية بانتظام بغية إعداد الجدول:

- أول أكسيد الكربون CO.
- ثاني أكسيد النتروجين NO_2.
- الجسيْمات التي قطرها 2.5 مكرون $PM_{2.5}$.
- ثاني أكسيد الكبريت SO_2.
- الأوزون O_3.
- الرصاص Pb.

وتقارن القيم المقاسة بقيم معيارية محدَّدة تُعتبر آمنة، وتُحسب منها قيم منسوبة إليها باستعمال سُلَّم يمتد من 0 حتى 500. ويبيِّن الجدول 3.7 مثالاً لجدول قيم دليل جودة الهواء (والألوان المقترنة بها) التي توافق تراكيز الملوِّثات المختلفة.

الجدول 3.7 قيم دليل جودة الهواء وألوانه مقارنة بمجالات تراكيز أجناس الملوِّثات المختلفة(*)

التصنيف	دليل جودة الهواء (اللون)	التركيز (ppmv)			تركيز $PM_{2.5}$ ($\mu g\, m^{-3}$)
		O_3 (8h)	CO(8h)	SO_4 (24h)	
جيد	0−50 (أخضر)	0.064−0.000	4.4−0.0	0.034−0.000	15.4−0.0
متوسط	100−51 (أصفر)	0.084−0.065	9.4−4.5	0.144−0.035	40.4−15.5
غير صحي للأشخاص الحساسين	150−101 (برتقالي)	0.104−0.85	12.4−9.5	0.224−0.145	65.4−40.5
غير صحي	200−151 (أحمر)	0.124−0.105	15.4−12.5	0.304−0.225	150.4−65.5
سيِّئ جداً صحياً	300−201 (بنفسجي)	0.374−0.125	30.4−15.5	0.604−0.305	250.4−150.5
خطر	500−301 (خمري)	0.375 <	30.5 <	0.605 <	250.5 <

(*) أُخذت البيانات من وكالة الحد من التلوُّث في مينِّسوتا التي تتَّبع طريقة وكالة حماية البيئة الأمريكية لتحديد جودة الهواء <http://aqi.pca.state.mn.us/hourly>.

وفقاً للجدول 3.7، تُعتبر قيم دليل جودة الهواء التي تقل عن 50 جيدة، التي تقع بين 50 و100 مقبولة، والتي تقع بين 100 و150 غير ملائمة للأشخاص الحساسين، والتي تزيد على 150 غير مقبولة عموماً. بعد تحديد القيم المنسوبة لكل مادة، تُعطى قيمة

دليل جودة الهواء، لا بضم القيم الإفرادية معاً، بل باستعمال قيمة أكبر نتيجة قياس. على سبيل المثال، إذا كانت أعلى نتيجة مقاسة في يوم ما تساوي 73 وتخص الجسيْمات، اعتُبرت جودة الهواء في ذلك اليوم مقبولة حتى لو كانت جميع قيم الموسطات الأخرى ضمن فئة التصنيف الجيد.

النقطة الرئيسية 1.7 تقترن مشاكل تلوُّث الهواء في المدن غالباً بنواتج الاحتراق في الصناعة والآليات والأغراض المنزلية. ومن أكثر الملوِّثات شيوعاً الجسيْمات الجوية المعلَّقة (الرذاذات) وأول أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكبريت وأكاسيد النتروجين والأوزون. وثمة في كثير من المدن الكبيرة في شتى أنحاء العالم مستويات مفرطة لواحد أو أكثر من تلك الملوِّثات.

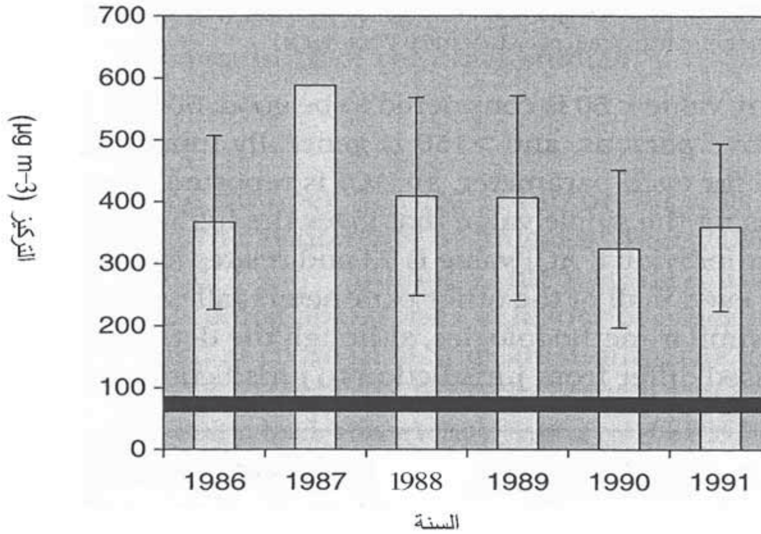
2.7 مدينة مكسيكو (Mexico city)

تلوُّث هواء المدن ظاهرة عالمية، وتتميز كل حالة تلوُّث بخصائص مختلفة ذات صلة بالظروف المحلية. ومن بين جميع المدن الكبرى، تُعتبر مدينة مكسيكو حالة معقدة فريدة، ولذا سوف نتحرَّى خواص كيمياء الهواء فيها.

يتضح من الجدول 2.7 أن مكسيكو تمثِّل حالة فريدة من التلوُّث الشديد لهواء المدينة، فهي تعاني وجود مستويات عالية من معظم الملوَّثات المُدرجة في الجدول. تحتل مكسيكو الكبرى مساحة تساوي نحو $2500\,km^2$، وتقع على ارتفاع $2240\,m$ ضمن الجبال التي تحيط بها. وضمن هذه المنطقة المحصورة، تميل الريح إلى أن تكون خفيفة، وتحصل تغيرات متكررة في انعكاس اتجاه تغيرات درجة الحرارة، وهذا ما يؤدي إلى تراكم مستديم لملوِّثات الهواء. وفي تسعينيات القرن العشرين، كان عدد سكان مكسيكو الكبرى نحو 20 مليون نسمة، أي ما يكافئ كثافة سكانية تساوي 8000 شخص للكيلومتر المربَّع. ويوجد كثير من الصناعات المختلفة ضمن منطقة المدينة، إضافة إلى منظومة نقل ضخمة ومعقدة. وتؤدي تلك العوامل مجتمعة إلى استهلاك كلي للطاقة يُقدَّر بما يزيد على 500 بِتا جول ($1PJ\ (petajoule) = 10^{15}\,J$) في السنة.

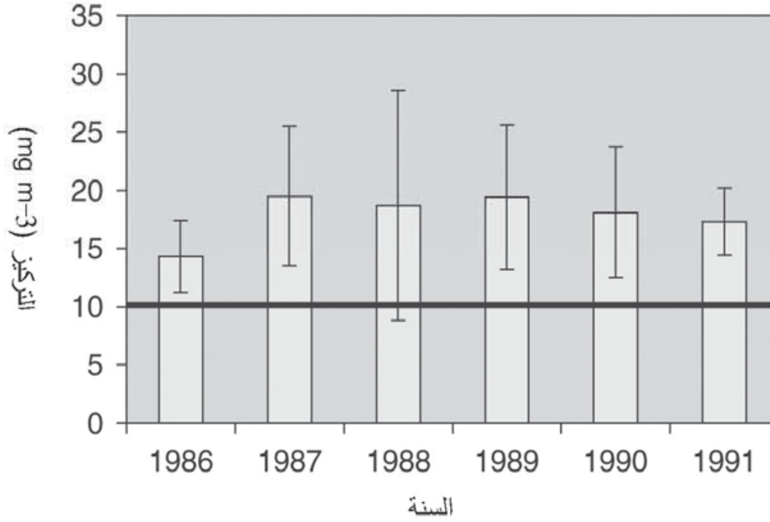
وتُرصد تراكيز جميع ملوِّثات الهواء الرئيسية بانتظام في المدينة، وتبيِّن الأشكال 1.7 حتى 6.7 رسوماً بيانية لبيانات حُصِّلت على مدى عدة أعوام حتى عام 1991، إضافة إلى القيم التي توصي منظمة الصحة العالمية بعدم تجاوزها. ووفقاً لما هو مبيَّن، ثمة مستويات تتجاوز القيم الموصى بعدم تجاوزها تحصل على نحو متكرر، وفي بعض الأحيان على نحو مستمر.

وقد وُجد أن تراكيز المادة الجُسيْمية المعلَّقة (الرذاذات) (الشكل 1.7) تتجاوز الحدود المسموح بها على نحو متكرر بخمس مرات أو أكثر. ويأتي جزء من الكمية الزائدة من جسيمات طبيعية (غبار التربة وجسيْمات حيوية وغيرها)، إلا أن جزءاً كبيراً ينجم عن سيرورات الاحتراق التي تحصل في المنازل والصناعة ومنظومة النقل. وتمثِّل الجسيْمات التي تزيد أقطارها على 10 مكرونات (PM_{10}) نحو نصف الجسيْمات المعلَّقة (الرذاذات) الكلية.



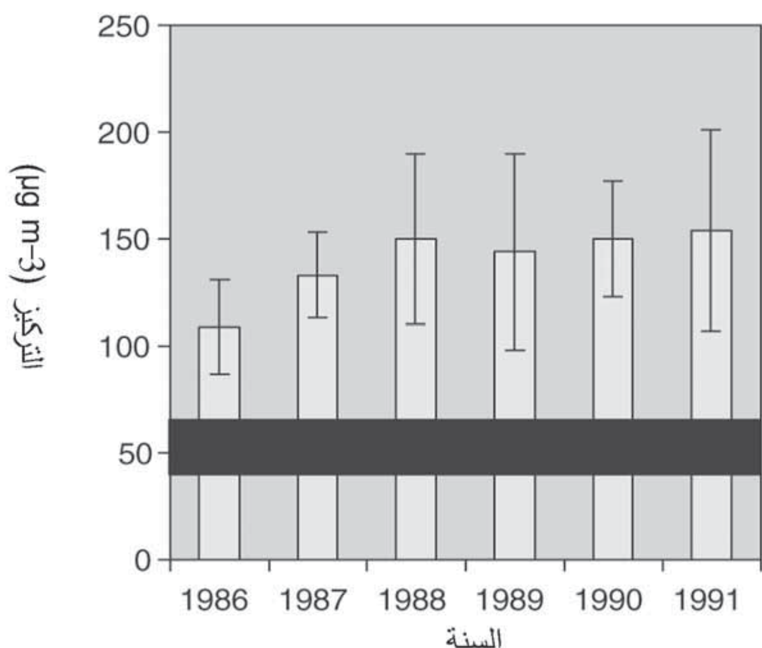
الشكل 1.7: متوسط التركيز السنوي للمادة الجُسيْمية المعلَّقة في خمسة أمكنة من مدينة مكسيكو في الأعوام 1986–1991. أُشيرَ إلى التشتت المعياري للنتائج بأشرطة الارتياب. ويمثِّل الخط الأفقي الأسود مجال القيم التي أوصت منظمة الصحة العالمية ($60\text{-}90\,\mu g\,m^{-3}$) بعدم تجاوزها. اشتُق الرسم من المرجع 3 المذكور في نهاية الفصل.

وتجاوزت مستويات أول أكسيد الكربون في مكسيكو (الشكل 2.7) عموما توصيات منظمة الصحة العالمية. والقيم العالية جداً شائعة على وجه الخصوص في أثناء أوقات حركة المرور الكثيفة في الصباح الباكر، وإلى حد أقل في المساء. ونظراً إلى وقوع مكسيكو على ارتفاع كبير، يكون ضغط الأكسجين الجزئي منخفضاً، وهذا يعزِّز إمكان حصول احتراق غير تام في الأفران والمحركات. ويُسهم الضغط المنخفض أيضاً في المفاعيل الصحية السيئة الناجمة عن أول أكسيد الكربون.



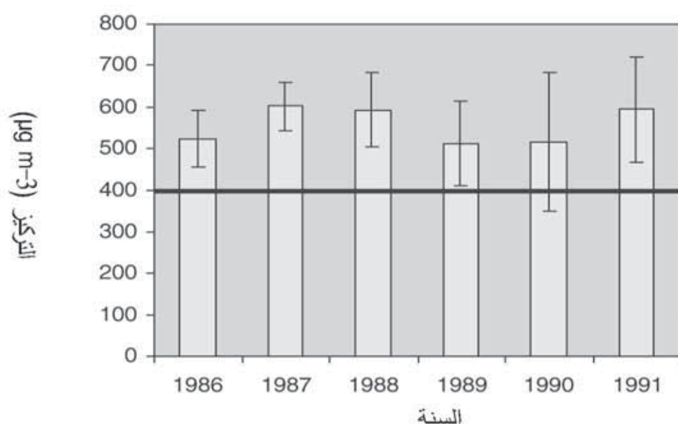
الشكل 2.7: التركيز الموسَّط على 8 ساعات لأول أكسيد الكربون في أمكنة مختلفة من مكسيكو في الأعوام 1986-1991. أُشير إلى التشتت المعياري للنتائج بأشرطة الارتياب. ويمثِّل الخط الأفقي الأسود مجال القيم التي أوصت منظمة الصحة العالمية بعدم تجاوزها. اشتُق الرسم من المرجع 3.

والمصادر الرئيسية لثاني أكسيد الكبريت (الشكل 3.7) هي محطات توليد الكهرباء التي تحرق وقوداً غنياً بالكبريت (3.5% كبريت)، والحافلات والشاحنات التي تستعمل الديزل (1.2% كبريت). إلا أنه يتوقَّع أن تحصل تقليصات مستقبلية في تراكيز ثاني أكسيد الكبريت الجوية مع التحوُّل إلى استعمال الغاز الطبيعي في محطات توليد الكهرباء.

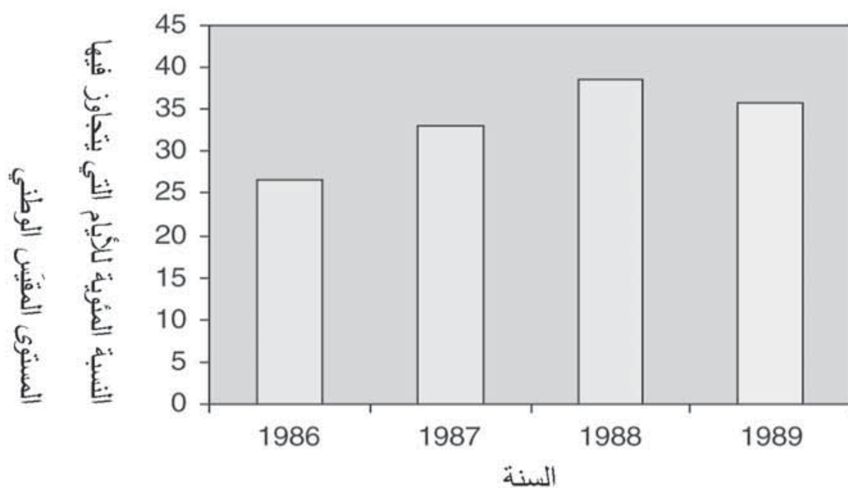


الشكل 3.7: التركيز الوسطي السنوي لثاني أكسيد الكبريت في أمكنة مختلفة من مكسيكو في الأعوام 1986–1991. أُشير إلى التشتت المعياري للنتائج بأشرطة الارتياب. ويمثِّل الخط الأفقي الأسود مجال القيم التي أوصت منظمة الصحة العالمية بعدم تجاوزها. اشتُق الرسم من المرجع 3.

ويأتي أكثر من ثلاثة أرباع ثاني أكسيد النتروجين في مكسيكو من آليات النقل بمختلف أنواعها. يُري الشكل 4.7 المستويات الساعية العظمى التي تتجاوز توصيات منظمة الصحة العالمية. لقد كانت القيم الوسطى تساوي تقريباً ثلث التركيز الأعظمي، وتُعتبر هذه المستويات الوسطية آمنة عموماً. إلا أن مستويات الأوزون (الشكل 5.7) الناجم عن انبعاثات أكاسيد النتروجين عالية أيضاً. وفي منطقة بدرِغال الموجودة في القطاع الجنوبي الغربي من المدينة رُصدت تراكيز عالية من الأوزون في أكثر من 60% من الأيام.



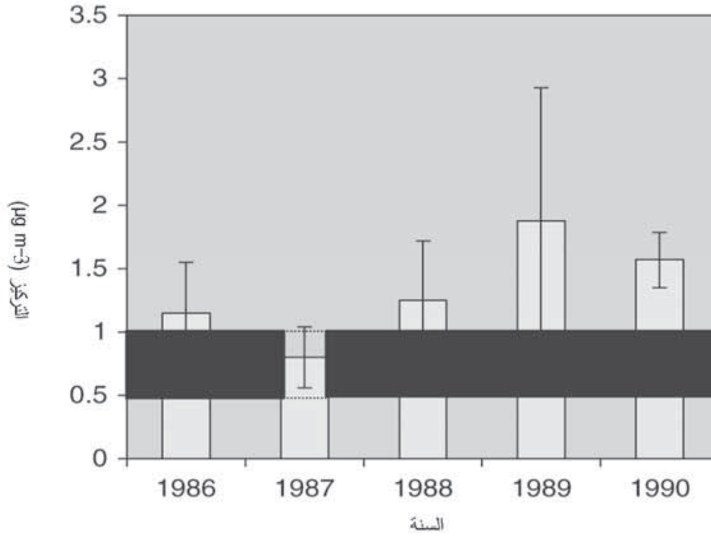
الشكل 4.7: التركيز الأعظمي الساعي لثاني أكسيد النتروجين في أمكنة مختلفة من مكسيكو في الأعوام 1986–1991. أُشير إلى التشتت المعياري للنتائج بأشرطة الارتياب. ويمثِّل الخط الأفقي الأسود مجال القيم التي أوصت منظمة الصحة العالمية بعدم تجاوزها. اشتُق الرسم من المرجع 3.



الشكل 5.7: النسبة المئوية للأيام التي يتجاوز فيها مستوى الأوزون الحد المسموح به في المقيَس الوطني في مكسيكو في الأعوام 1986 حتى 1991. اشتُق الرسم من المرجع 3.

ورُصدت مستويات عالية من الرصاص الجوي (الشكل 6.7) في بعض الأماكن، إلا أنها على ما يبدو أخذت بالتناقص بعد وصولها إلى أقصى قيمها في عام 1980 تقريباً. ومنذئذ، أُجري تخفيض كبير في مستوى رصاص رباعي الإيثيل المسموح به في البنزين حتى $0.54\,gL^{-1}$، وهذا ما أدى إلى انخفاض تركيز الرصاص في الغلاف الجوي برغم ازدياد استعمال الوقود.

بسبب كل ذلك، تعاني مكسيكو الكبرى مشكلة خطيرة جداً في جودة الهواء. ومن الواضح أن هذه المشكلة ناجمة عن الازدحام السكاني في منطقة محصورة مكانياً وما يرافقه من نمط حياة عالي استهلاك الطاقة. ومن غير المرجَّح أن تتغيَّر هذه العوامل كثيراً من دون تدخُّل سريع، وسوف تستفحل الحالة حتى بسرعة أكبر. إن خطط تحسين جودة الهواء تتطلب استعمال وقود نظيف ومردود احتراق أفضل وفرض قيود صارمة على الانبعاثات، إضافة إلى إجراءات الحفاظ على الوقود. مرة أخرى، نؤكِّد أنه قد جرى تحديد وتوصيف أنواع مشابهة من مشاكل تلوُّث الهواء في كثير من المدن الأخرى في العالم.



الشكل 6.7: التركيز الوسطي السنوي للرصاص الجوي في أمكنة مختلفة من مكسيكو في الأعوام 1986–1991. أُشير إلى التشتت المعياري للنتائج بأشرطة الارتياب. ويمثِّل الخط الأفقي الأسود مجال القيم التي أوصت منظمة الصحة العالمية بعدم تجاوزها. اشتُق الرسم من المرجع 3.

النقطة الرئيسية 2.7 غالباً ما تكون جودة الهواء في مكسيكو متدنية، حيث تتجاوز مستويات جميع الملوِّثات الرئيسية والثانوية في أكثر الأحيان الحدود التي توصي منظمة الصحة العالمية بعدم تجاوزها.

3.7 جودة الهواء في الأجواء المغلقة (Indoor air quality)

يقضي كثير منا معظم حياته في أجواء مغلقة تتصف بظروف شديدة التنوع. وتختلف تلك الظروف من أجواء عقيمة شديدة النقاوة في غرفة عمليات في مستشفى، حتى بيئة مغبرَّة سيئة التهوية في طاحونة مواد أولية. لا يتسع المجال هنا للتعامل مع كل من هذه الحالات الفردية المحدَّدة، لذا سوف ننظر في طبيعة الأجواء الداخلية ضمن الظروف العادية من قبيل تلك التي تصادفنا في البيوت. وهنا أيضاً ثمة عدد من الإمكانات. ففي بعض مناطق العالم حيث يكون المناخ دافئاً على مدار السنة، يعيش عدد كبير نسبياً من السكان في بيوت مُشادة من تربة غنية بالصلصال أو من مواد أرضية خام أو مشوية. ونظراً إلى درجات الحرارة المريحة، فإن تلك البيوت تكون مفتوحة معظم الوقت ويكون تغيير هوائها سريعاً جداً. أما في الفصول الباردة، فتحصل التدفئة أو يُجرى الطبخ باستعمال موقد مفتوح في غرفة بدون مدخنة، وتُستعمل أنواع مختلفة من الوقود، وهذا ما يؤدي إلى تكوين جملة معقدة من الانبعاثات الغازية والجسَيْمية. وتختلف خواص الهواء في هذه البيوت كثيراً عن نظيراتها في البيوت المبنية في الأماكن التي يكون فيها المناخ معتدلاً أو بارداً. وفي الحالة الأخيرة، تكون مواد البناء عادة خليطا من الآجر والحجر والخشب واللدائن المختلفة والمعادن. وغالباً ما تكون هذه البيوت معزولة حرارياً ومحكمة الإغلاق على نحو يجعل مبادلة الهواء بين الداخل والخارج ضعيفة. وتحصل أنشطة كثيرة ضمن البيت ومنها التنظيف والطهي والتدخين والتدفئة بمدافئ مفتوحة أو مغلقة، ..إلخ. والنتيجة هي مجموعة مختلفة من خواص الهواء المتغيِّرة.

ثمة أربعة عوامل رئيسية تحدِّد جودة الهواء في الداخل:

- العامل **الأول** هو طبيعة الهواء الخارجي المحيط بالمبنى. وسواء أكانت المبادلة بين الداخل والخارج سريعة أم بطيئة، فإنها تحصل، ولذا يتأثر الهواء الداخلي دائما بالهواء الخارجي. وفي حالة بعض الملوِّثات، فإن المصادر الوحيدة هي تلك التي في الخارج. وقد رأينا أن تكوين الأوزون هو سيرورة كيميائية ضوئية تحتاج إلى أشعة فوق بنفسجية. لذا لا يتكوَّن الأوزون عادة ضمن المبنى (إلا ببعض التجهيزات الكهربائية التي من قبيل آلات النسخ والمرسِّبات بالكهرباء الساكنة التي تُستعمل لمكافحة الغبار)، ومع ذلك رُصدت مستويات محيطية منه في الداخل تصل عادة حتى $5-15\mu g\, m^{-3}$. وفي معظم الحالات، يأتي الأوزون الموجود داخل الأبنية من الغلاف الجوي الخارجي. لذا، ووفقاً لما هو متوقَّع، تكون نسبة تركيز الأوزون الداخلي إلى تركيز الأوزون الخارجي أصغر كثيراً من الواحد عادة.

- والعامل **الثاني** هو معدل تسرُّب الهواء، أو معدل مبادلة الهواء في المبنى. وهذا يتعلق بموقع المبنى وتصميمه. ففي التصميم المفتوح في المناطق المدارية، يحصل كثير من التبادل في الساعة. ومن ناحية أخرى، يُبدِّل بيت معزول حرارياً في الشتاء عادة الهواء مع الخارج مرة كل ساعة، في حين أن المباني المحكمة الإغلاق بغرض توفير الطاقة تبدِّل هواءها مرة كل ساعتين (معدل تبديل يساوي 0.5 مرة في الساعة) أو حتى كل 10 ساعات (معدل تبدي يساوي 0.1 مرة في الساعة). في الحالتين الأخيرتين، يكون تأثير الهواء الخارجي في جودة الهواء الداخلي أقل كثيراً. والنتيجة الهامة لذلك هي أن أي مادة كيميائية جوية تتولَّد في الداخل تتراكم تراكماً شديداً حينما تكون مبادلة الهواء محدودة.

- والمؤثِّر **الثالث** في جودة الهواء الداخلي هي المواد الموجودة في المبنى، أكانت مواد بناء أم غير ذلك. وسوف نرى أن كثيراً من البوليمرات الحديثة المستعملة في البناء هي مصدر للفورمالديهيد، ووجودها في المبنى يوفِّر إمداداً مستمراً من هذه المادة الكيميائية. وعلى غرار ذلك، تحتوي مواد البناء المشتقة من التربة، ومنها الصلصالات والأسمنت وغيرها، على مقادير ضئيلة متغيرة من عناصر

مشعة تولِّد غاز الرادون (radon gas) الذي يمثِّل مصدراً لإشعاع ألفا. إن مجرد وجود أي مادة ضمن المبنى يمثِّل مصدراً محتملاً لانبعاث مواد كيميائية مختلفة.

- والعامل **الرابع**، ولعله أهم العوامل، هو أن الأنشطة التي تحصل ضمن المبنى تحدِّد طبيعة الغلاف الجوي الداخلي فيه. فحرق الوقود بغية التدفئة أو الطهي، سواء أكان معزولاً عن جو مكان المعيشة كفرن الغاز الطبيعي العالي المردود، أم كان في موقد مفتوح، يُعطي انبعاثات غازية أو جسَيْمية. والتدخين هو سيرورة احتراق أخرى لها مفعول كبير في الجو المغلق. وكل أنشطة التنظيف، سواء أكانت بوسائل ميكانيكية تثير الغبار، أم بمساعدات التنظيف التي تحتوي على مذيبات طيارة، أو غيرها، تؤثِّر في الغلاف الجوي الداخلي. وفي الواقع، لا بد أن يؤثِّر كل نشاط يحصل داخل المبنى قليلاً أو كثيراً في التركيب الجوي ضمن ذلك المبنى.

تصِف العلاقة العامة التالية سلوك مركَّب مستقر في الحالة الثابتة بدلالة تركيزَيْ المركَّب في الداخل والخارج المجاور:

$$R_{\mathrm{i}} = k_{\mathrm{e}} C_{\mathrm{i}} - k_{\mathrm{e}} C_{\mathrm{o}} \qquad (1.7)$$

R_{i} هو المعدّل الصافي لإنتاج المركَّب في الداخل مقدَّراً بواحدات التركيز في واحدة الزمن، و C_{i} و C_{O} هما تركيزا المركَّب في الداخل والخارج، و k_{e} هو ثابت معدّل المرتبة الأولى للمبادلة الجوية (المعرَّفة على أنها معدّل مبادلة الهواء مقدَّرا بواحدة مقلوب الزمن). وفي الحالة الثابتة، يُعطى التركيز الداخلي بـــ:

$$C_{\mathrm{i}} = C_{\mathrm{o}} + R_{\mathrm{i}}/k_{\mathrm{e}} \qquad (2.7)$$

وفي حالة كون التركيز في الخارج مهملاً تصبح العلاقة السابقة:

$$C_{\mathrm{i}} = R_{\mathrm{i}}/k_{\mathrm{e}} \qquad (3.7)$$

وعندما لا تتكوَّن أي مادة كيميائية في الداخل يكون:

$$C_{\mathrm{i}} = C_{\mathrm{o}} \qquad (4.7)$$

وذلك إذا لم تختفِ المادة الكيميائية بالتفاعل في أثناء التسرب من المبنى.

يُفترض في كل من هذه العلاقات أن المادة الكيميائية مستقرة، أي إنها لا تضيع بالتفاعل أو التوضُّع داخل البناء.

المثال 1.7 **تركيز المركَّبات العضوية الطيارة في الغلاف الجوي الداخلي**

يُولِّد موقد نار مفتوح في بيت جيد التهوية مركَّبات عضوية طيارة بمعدَّل $30\,\mathrm{mg\,m^{-3}\,h^{-1}}$. ويحصل تغيير كامل لهواء البيت كل 5 دقائق ($(1/12)\,\mathrm{h}$). ويساوي تركيز المركَّبات العضوية الطيارة في الغلاف الجوي الخارجي المحيط $75\,\mu\mathrm{g\,m^{-3}}$.
احسب التركيز الداخلي المتوقع لتلك المركَّبات.

يحصل تغيير الهواء بمعدل (1/12) مرة في الساعة، لذا يكون $k_{\mathrm{e}} = 1/(1/12)\,\mathrm{h} = 12\,\mathrm{h^{-1}}$. وباستعمال العلاقة 2.7 ينتُج:

$$C_{\mathrm{i}} = C_{\mathrm{o}} + R_{\mathrm{i}}/k_{\mathrm{e}}$$

$$C_{\mathrm{i}} = 75\,\mu\mathrm{g\,m^{-3}} + \frac{30\,000\,\mu\mathrm{g\,m^{-3}\,h^{-1}}}{12\,\mathrm{h^{-1}}}$$

$$= 2500\,\mu\mathrm{g\,m^{-3}}$$

النقطة الرئيسية 3.7 تعتمد جودة الهواء داخل المباني في المقام الرئيسي على طبيعة الهواء في الغلاف الجوي الخارجي المحيط، وعلى معدل مبادلة الهواء بين الداخل والخارج، وعلى المواد المستعملة في بناء وإكساء المنزل، وعلى الأنشطة القائمة ضمنه.

4.7 ملوِّثات الهواء الداخلي الشائعة

(Common indoor air contaminants)

سوف نتطرَّق في هذا المقطع إلى ثلاثة أنواع من مشكلات جودة الهواء التي تصادفنا عادة في الأجواء المغلقة. فطبيعة وتركيز المواد الكيميائية على صلة بجميع العوامل الأربعة التي تؤثِّر في جودة الهواء، ومنها أنواع مواد البناء الموجودة في المبنى والأنشطة التي تحصل ضمنه.

النشاط الإشعاعي (Radioactivity)

نحن عرضة في جميع الأمكنة إلى مستوى منخفض ثابت من النشاط الإشعاعي من أنواع مختلفة منها انبعاثات من عناصر توجد عادة بمقادير ضئيلة الأثر في قشرة الأرض. وداخل الأبنية، يأتي معظم الإشعاع النووي الذي يقع مستواه فوق مستوى نظيره في الخارج من الرادون radon Rn. الرادون (العنصر 86) هو غاز كثيف مشع ضعيف التفاعل، وينجم عن سيرورات تخامد إشعاعي تبدأ باليورانيوم−238 أو الثوريوم 232. وهذان النظيران المشعان الأبوان موجودان بتركيز منخفض في كثير من المواد الأرضية ويتميَّزان بعمري نصف يساويان 4.5 و14 مليار سنة. وبسبب هذا العمر الطويل، بقيت منهما مقادير ضئيلة حتى الآن في التربة التي تحيط بالإنشاءات وفي مواد البناء المشتقة من الصخور أو المصادر الأرضية الأخرى، وفي الماء الموجود على تماس مع التربة والصخور أيضاً. ويتخامد كل من اليورانيوم والثوريوم في سلسلة من التفاعلات الكيميائية الإشعاعية المعقدة التي تنبعث منها أشعة ألفا وبيتا وغاما، وفق المبيَّن في الشكل 7.7. ومن النواتج الوسيطة في تلك التفاعلات الرادون−222 والرادون−220.

لا توجد صلة مباشرة عادة بين الإشعاع العالي المستوى الذي يظهر الهواء الداخلي، والانبعاثات من اليورانيوم والثوريوم. عندما تنطلق جسيْمات ألفا من عناصر مشعة باتجاه حاضنة مكوَّنة من مواد صلبة أو ماء، تمتص الحاضنة الثقيلة معظم أشعة

ألفا قبل وصولها إلى الهواء المحيط. ولا يستطيع الخروج من سطح المادة إلا عددٌ صغيرٌ من الجسيْمات، وهذه الجسيْمات تمثِّل جزءاً من الإشعاع المحيطي ضمن المبنى.

ويمتص الهواء جسيْمات ألفا الثقيلة بسهولة أيضاً، وقلة قليلة منها تستطيع الانتقال مسافة 30–40 سنتيمتراً بعيداً عن المادة الصلبة أو السائلة. وحينما تصادفها نُسُج حية، تُمتص بكفاءة أعلى، لكنها لا تتغلغل في العمق بعيداً عن السطح. ونتيجة لذلك لا تمثِّل انبعاثات جسيْمات ألفا من اليورانيوم والثوريوم المباشرة والضعيفة مصدراً للقلق.

إلا أن الحالة مختلفة مع غاز الرادون الذي ينتُج في سلسلة تخامد العنصرين الثقيلين المذكورين. فالرادون، بوصفه غازاً، يخرج من مواد البناء والتربة والماء الموجودة في المحيط. وهو يخترق تشققات الجدران ويتحرَّر في الجو الداخلي حيث يمكن استنشاقه. حينئذ يحصل تخامد الرادون–222 (عمر النصف يساوي 3.8 يوم) والرادون–220 (عمر النصف يساوي 55.6 ثانية) من خلال إصدار جسيْمات ألفا مباشرة ضمن الرئتين. وتتضمن نواتج التخامد الإشعاعي نظائر مشعة لمعادن من قبيل البولونيوم–218 و –216 و –214 و –212 التي تتوضَّع على النُسُج الداخلية. ويُحرِّر المزيد من تخامد هذه النظائر المشعة مزيداً من جسيْمات ألفا التي تصبح عندئذ متاحة للتأثير المباشر في جزيئات الخلية. ويتصف الرادون–220 بعمر نصف قصير جداً، وهذا ما يجعل المدة المتاحة له للخروج والتراكم في الجو المحيط قصيرة أيضاً. لذا يندر وجوده وتقل أهميته مقارنة بالرادون–222.

U^{238} — α → Th^{234} — β → Pa^{234} — β → U^{234} — α → Th^{230} — α → Ra^{226} — α → Rn^{222}

92 - Uranium
91 - Palladium
89 - Actinium
88 - Radium
87 - Francium
86 - Radon

Th^{232} — α → Ra^{228} — β → Ac^{228} — β → Th^{228} — α → Ra^{224} — α → Rn^{220}

90 - Thorium
89 - Actinium
88 - Radium
87 - Francium
86 - Radon

الشكل 7.7: سيرورتا التخامد الإشعاعي لليورانيوم-238 (في الأعلى) والثوريوم-232 (في الأسفل) لتكوين الرادون-222 والرادون-220. والنظيران الناتجان هما غازان مشعان ويخضعان إلى مزيد من التخامد إلى نواتج مستقرة.

إنه لمن من المفيد استقصاء وجود علاقة شبه كمية بين توليد واختفاء الرادون في هواء حيِّز مغلق، أي علاقة مشابهة للعلاقة 1.7. افترض حصول تخامد إشعاعي A_i في غلاف جوي داخلي بمعدل زمني ثابت مقدَّرا بعدد بالبيكويرل في ليتر واحد من الهواء $Bq\,L^{-1}$، وهي الواحدة المترية للإشعاع[1]. لاحظ أن هذه طريقة للتعبير عن تركيز العنصر المشع. وفي خارج المبنى، يتصف معدل التخامد بأنه ثابت أيضاً ويساوي $A_0\,(Bq\,L^{-1})$. لكن حاجة في هذه الحالة إلى ثابتَيْ معدل من المرتبة الأولى لوصف مبادلات التركيز الإشعاعي: $k_e\,(h^{-1})$ هو معدل مبادلة الهواء وفقاً لتعريفه السابق، و $k_d\,(h^{-1})$ هو ثابت التخامد الإشعاعي للرادون−222 في هذه الحالة. لذا تُعدَّل المعادلة 1.7 لتصبح في هذه الحالة الجديدة:

$$R_i + k_e A_o = k_e A_i + k_d A_i \tag{5.7}$$

يتضمن حدَّا الطرف الأيسر مصدري الرادون الداخلي والخارجي، ويمثِّل حدَّا الطرف الأيمن اختفاء الرادون بالمبادلة والتخامد الإشعاعي. بإعادة ترتيب المعادلة الأخيرة ينتُج تركيز الإشعاع الداخلي:

$$A_i = (R_i + k_e A_o) / (k_d + k_e) \tag{6.7}$$

---

[1] تعرَّف الوحدة بيكويريل biquerel Bq بأنها تفكك واحد في الثانية. وثمة وحدة أساسية أخرى لامترية للإشعاع هي كوري Ci (Curie) التي تساوي $ci=3.7\times10^{10}$ Bq . ملاحظة المترجم: Bq مشتقة من اسم العالم الفرنسي أنطوان هنري بيكويرل (1852-1908) (Antoine Henri Becquerel) الذي اكتشف الإشعاع النووي وحصل بسببه على جائزة نوبل في عام 1903 مع ماري كوري (Marie Curie) وزوجها بيير كوري (Pierre Curie) اللذين اكتشفا عناصر مشعة أخرى.

المثال 2.7 **الإشعاع النووي ضمن المبنى**

يساوي معدل حصول الإشعاع في الداخل $R_i = 10\,\mathrm{Bq\,m^{-3}\,h^{-1}}$، ويساوي تركيز الإشعاع الخارجي $A_o = 0.4\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$. احسب تركيز الإشعاع الداخلي الثابت A_i في حالتين: (أ) مبنى مفتوح مع معدل مبادلة هواء ممتاز يساوي $20\,\mathrm{h^{-1}}$ و (ب) مبنى محكم الإغلاق، بغرض توفير الطاقة، مع معدل مبادلة للهواء يساوي $0.10\,\mathrm{h^{-1}}$.

يساوي عمر النصف للرادون−222 3.8 يوم، وهذا يكافئ ثابت تخامد $k_d = \ln 2/t_{½}$ يساوي $0.00754\,\mathrm{h^{-1}}$. باستعمال المعادلة 6.7 في حالة المبنى المفتوح ومبادلة الهواء السريعة ينتُج:

$$A_i = \frac{10 + (20 \times 4)}{0.00754 + 20} = \frac{90}{20} = 4.5\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$$

وفي حالة المبنى المحكم الإغلاق:

$$A_i = \frac{10 + (0.10 \times 4)}{0.00754 + 0.10} = \frac{10.4}{0.107} = 97\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$$

من الواضح أن معدل إنتاج الرادون وإشعاعه الخارجي يمكن أيضاً أن يكونا محدِّدَين هامين للإشعاع في الداخل. تُعتبر مستويات الإشعاع التي تقل عن $10\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$ منخفضة، وتُعتبر تلك التي تساوي $100\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$ عادية، في حين أن المستويات التي تزيد على $4000\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$ تُعتبر عالية. في المثال 2.7، القيمة الناتجة للإشعاع الخارجي الخاصة بالرادون هي القيمة العالمية الوسطى التي تساوي نحو $4.0\,\mathrm{Bq\,m^{-3}}$.

توفِّر العلاقة التي تصف تخامد مادة كيميائية مشعّة مثالاً جيداً لوصف ملوثات الجو الداخلي الأخرى التي تخضع إلى تفكك بالسيرورات الكيميائية العادية. وثمة معادلة أكثر عمومية من المعادلة 5.7 تنطبق على هذه الحالات هي:

$$R_i + k_e A_o = k_e A_i + k_r A_i \tag{7.7}$$

تُعرَّف متغيرات هذه المعادلة كما سبق باستثناء أن k_r هو ثابت معدَّل أيٍّ تفاعل يسبب تفكك أو اختفاء الملوِّث موضوع الاهتمام. وفي حالة هواء الغلاف الجوي المغلق، يُقصد بالاختفاء هنا في معظم الأحيان الامتصاص من قبل سطوح من قبيل الأسمنت والأغشية والطلاءات والفينيل والأقمشة المختلفة المستعملة في السجاد والتنجيد. إن هذه المسألة بالغة التعقيد لأن الامتصاص يمكن أن يكون ظاهرة سطحية متوازنة أو قد يتضمن التغلغل عميقاً في مسامات المواد في عملية غير عكوسة من حيث الجوهر.

المركَّبات العضوية الطيارة (Volatile organic compounds)

تأتي المركَّبات العضوية الطيارة الموجودة في الغلاف الجوي الداخلي من عدد من المصادر. فكثير من المركَّبات العضوية ينبعث من مواد البناء والإكساء والمنتجات الاستهلاكية الموجودة في المبنى. وتولِّد سيرورات الاحتراق مجموعة أخرى من المركَّبات العضوية الطيارة.

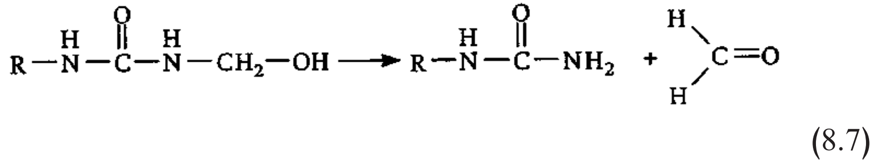
تُسهم مواد البناء جميعاً، ومنها المنتجات الخشبية المصنوعة من النشارة والغبار الخشبيَّين، ورغوة العزل وبلاط الأرضيات واللواصق المستعملة في التركيب، في انبعاثات المواد العضوية الطيارة في الغلاف الجوي الداخلي. وتكون الانبعاثات من المواد المصنوعة والمركَّبة حديثاً شديدة خاصة في المباني الجديدة، لكنها تتخامد بسرعة خلال بضعة الأشهر الأولى، ثم ببطء على مدى مدة طويلة. وثمة كثير من المركَّبات العطرية والأليفاتية التي تُسهم في زيادة تراكيز المركَّبات العضوية الطيارة ومنها الكلوروفورم chloroform والأسيتون acetone والمركَّبات المكلورة والفورمالديهيد formaldehyde التي تنتشر في كثير من الأمكنة.

وتُضيف المنتجات الاستهلاكية المستعملة في المنازل مركَّبات عضوية طيارة أخرى إلى الجو. فعلى سبيل المثال، الطلاء لاتِكس latex يحتوي على التولوين toluene وبنزن الإيثيل ethylbenzen والبروبانول-2 2-propanol والبوتانون butanone.

وتحتوي مواد التنظيف والمطهرات المنزلية والملمِّعات جميعاً مركَّبات عضوية طيارة مختلفة بكتل مولية صغيرة.

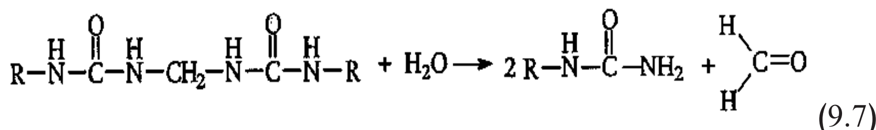
وقد رُصدت تراكيز صغيرة من الفورمالديهيد في هواء كثير من المباني (القيم الشائعة تساوي نحو $10-200\,\mu g\,m^{-3}$ في الإنشاءات الجديدة)، ودُرس سلوكه بالتفصيل. يوجد الفورمالديهيد أو مواده الأولية في طيف واسع من المواد الجديدة المستعملة في المنازل والمباني الأخرى. ويوجد أيضاً في الراتنجات التي تُستعمل في صنع ألواح الخشب المتعددة الطبقات وغيرها من ألواح الجسيْمات الخشبية. وتعدّل المواد الكيميائية المضادة للانكماش والتجعُّد والحريق، والتي تحافظ على الألوان، كثيراً من الأقمشة، وجميعها يمكن أن يكون مصدراً للفورمالديهيد. ويحتوي بعض أنواع الورق التي من قبيل ورق الجدران راتنجات الفورمالديهيد. ولعل بوليمرات فورمالديهيد البولة، بصيغها المختلفة، هي أكبر مصدر للفورمالديهيد. وعندما تُصنع من تلك البوليمرات لدائن عالية الكثافة بالقولبة أو البثق، تكون المساحة السطحية صغيرة نسبياً، ولذا تكون التفاعلات الكيميائية التي تُحرِّر فورمالديهيد غازي بطيئة. إلا أن تلك البوليمرات واسعة الاستعمال أيضاً في صنع الرغوة التي تُعطي مواد صلبة مسامية شبيهة بالإسفنج التي تتصف بمساحة سطحية هائلة. وتُعتبر هذه الرغوة مادة عزل مريحة وفعالة للإنشاءات المبنية في المناطق الباردة. وقد تبيَّن أن تلك الرغوة تمثِّل مصادر لمقادير كبيرة من الفورمالديهيد التي تحصل انبعاثاته بسيرورات تحرير سريعة وبطيئة تبعاً لكون الفورمالديهيد بصيغة حرة أو مركَّبة.

يمكن للفورمالديهيد الحر أن يتكوَّن بداية بسرعة، ويمكن لمجموعات النهاية المكوَّنة من الميثيلول المتعدد *N*-methylol الموجودة في الراتنج أن تتفاعل بسرعة محرِّرة ناتجاً إضافياً (التفاعل 8.7):



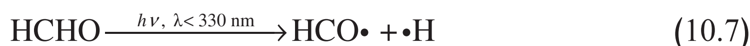
(8.7)

وعندما تُستهلك هذه المصادر، يحصل انبعاث بطيء مستمر ثابت تقريباً يعود بمعظمه إلى تفاعلات التفكُّك المائي لمجموعات جسر الميثيلين في فقار البوليمر (التفاعل 9.7)[2]. وتتعزَّز معدَّلات التفاعل عند درجات الحرارة العالية، ونظراً إلى أن التفاعلات هي تفاعلات تفكُّك كيميائي، تزيد ظروف الرطوبة المعدَّل في أثناء الحالة الثابتة:



يُري الشكل 8.7 صورة نوعية لأنماط تحرُّر الفورمالديهيد المتوقعة في الهواء الداخلي لمبنى حديث الإنشاء.

يحصل تفكُّك الفورمالديهيد الغلاف الجوي بالتفاعلات التي نوقشت في الفصل الرابع. وأول خطوة من تفكُّكه (التفاعل 10.7) هي سيرورة كيميائية ضوئية تتطلب إشعاعاً عالي الطاقة تقع أطوال موجاته عند النهاية الدنيا من المنطقة A والمنطقة B من الأشعة فوق البنفسجية. تُصدر مصابيح الفلورسنت في الداخل كميات كبيرة من الأشعة فوق البنفسجية A، في حين أن أشعة المصابيح الحرارية تقع بمعظمها في المنطقة المرئية وتحت الحمراء القريبة:



$$HCHO \xrightarrow{h\nu,\ \lambda < 330\ nm} HCO\bullet + \bullet H \qquad (10.7)$$

ويتفاعل الجذران بعدئذ مع الأكسجين ليُعطيا جذراً فوق الماء hydroperoxyl radical:



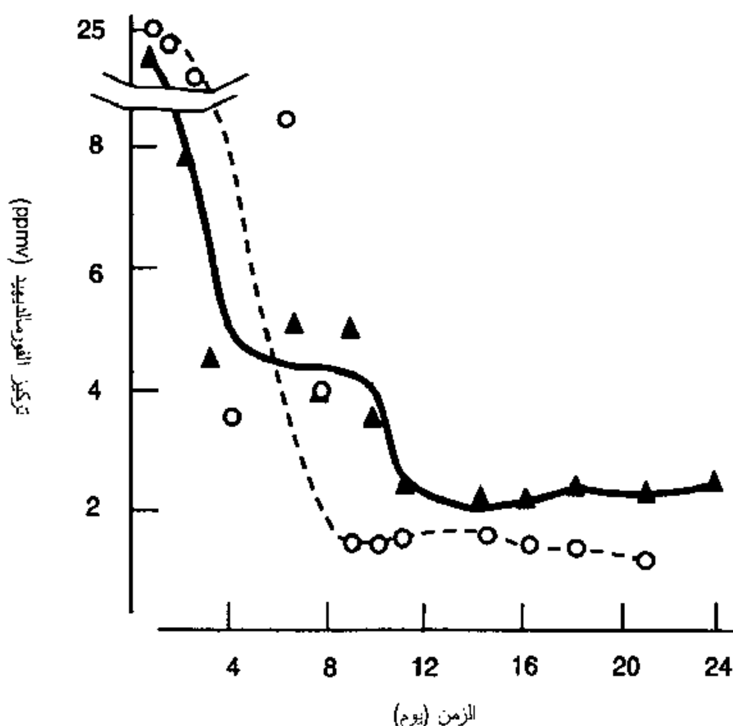
$$\bullet H + O_2 \rightarrow HOO\bullet \qquad (11.7)$$



$$HCO\bullet + O_2 \rightarrow HOO\bullet + CO_2 \qquad (12.7)$$

---

[2] G. G. Allan, J. Dutkiewicz, and E. J. Gilmartin, "Long-term Stability of Urea-formaldehyde Foam Insulation," *Environmental Science and Technology*, vol. 14 (1980), pp. 1235-1241.



الشكل 8.7: التسلسل الزمني لتحرُّر الفورمالديهيد في مبنى يحتوي على بوليمرات تقوم على الفورمالديهيد. أُبقيت درجة حرارة الغرفة عند $33^{\circ}C$، وأُخذت القياسات بمعدل قياس كل 30 دقيقة. تمثِّل المثلثات ظروفاً عالية الرطوبة، وتمثِّل الدوائر ظروفاً منخفضة الرطوبة. اقتُبس الشكل من الصفحة 113 من المرجع 3 المُدرج في نهاية الفصل.

وجذر فوق الماء هو جنس شديد التفاعل ويُستهلك في عدد من التفاعلات أحدها هو أكسدة أكسيد النتروجين:



$$HOO\bullet + NO \rightarrow \bullet OH + NO_2 \qquad (13.7)$$

تقل تراكيز الفورمالديهيد في الهواء النقي الخارجي عادة عن 10 ppbv، أما في المباني التي تحتوي على مواد كثيرة ينبعث الفورمالديهيد منها، فغالباً ما رُصدت تراكيز

تساوي نحو 100-500 ppbv. حتى إن قيماً أعلى من تلك القيم بعدة مرات ليست غير مألوفة. وقد اعتُبرت نسبة المزج 100 ppbv مستوى مقلقاً.

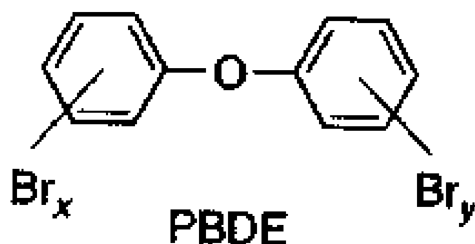
أُثير في العقود الأخيرة في أوروبا وشمال أمريكا عدد كبير من الاحتجاجات بخصوص الغلاف الجوي الداخلي قام بها القاطنون في بعض المنازل الخاصة والعاملين في مكاتب ومبان تجارية أخرى. فقد ادَّعوا أن المناخ في بعض المباني يؤدي إلى أعراض غير صحية تتضمن على الأغلب تهيُّجات مخاطيةً وجلديةً وتعباً ودواراً وصداعاً ووهناً عاماً. وقد وُسِمت المباني التي حصل فيها ذلك بأنها *مُمرِضة* وسُمِّيت الأعراض مجتمعة بمتلازمة المباني المُمرِضة.

ومع أن المتلازمة لا تقترن عادة بمصدر محدَّد بعينه، فإن ثمة سمات مشتركة على صلة بالمواد المستعملة في البناء والإكساء والتهوية غير الكافية ومواصفات استعمال المباني. ويُسهم الفورمالديهيد وكيماويات عضوية أخرى سبق أن ناقشناها على الأرجح في تلك الأعراض غير الصحية.

مشكلة جديدة للهواء الداخلي (والخارجي): مركَّبات إيثرات ثنائي الفينيل متعددة البروم

A recent indoor (and outdoor) air problem PBDE compounds

إحدى فئات الكيمياويات التي خضعت في الآونة الأخيرة إلى كثير من التحرِّي هي إيثرات ثنائي الفينيل متعددة البروم polybrominated diphenyl ethers PBDE ذات البنية العامة التالية:



تُستعمل هذه المركَّبات، ذات الدرجات المختلفة من تعويض البرومين، عموماً معيقات لانتشار النار بتضمينها في كثير من المنتجات التجارية والمنزلية، ومنها الأغطية البلاستيكية المعلِّبة للأدوات المنزلية، والأنسجة المستعملة في الملابس والسجاد، وغيرها (انظر الفصل 3 للاطلاع على مناقشة مختصرة لعمل معيقات انتشار النار). وعلى غرار الفورمالديهيد، تتطاير تلك المركَّبات ببطء منتشرة في الجو حيث تتصف بالديمومة والسمِّية والتراكم ضمن البنى الحية. ومن بعض عواقب التعرُّض المفرط لهذه المركَّبات التأثير في تطور أدمغة الصغار وتسمُّم الكبد واضطرابات مستويات هرمونات الغدة الدرقية واضطرابات منظومة الغدد الصماء. وتقترن إثِرات ثنائي الفينيل الخماسية البرمنة penta-BDE بأكبر عدد من المفاعيل المهددة للصحة. وثمة قلق خاص من وجود مستويات متزايدة في حليب أثداء النساء اللواتي يعشن في بلدان وظروف فيها تعرُّض زائد للمنتجات المعالَجة بها. تقاس مستويات تلك المادة في حليب الثدي مقارنةً بكتلة الشحوم، وتاريخياً كانت تراكيزها تساوي الصفر في حال عدم وجود أنشطة بشرية، إلا أنها تزايدت أسِّيا في العقدين أو ثلاثة العقود الأخيرة. وقد وُجدت قيم في السويد تساوي نحو $4\,ng\,g^{-1}$، وهي أعلى كثيراً في شمال أمريكا. فقد كان وسطي قيم العينات التي جُمعت في ولاية نيويورك في عام 1997 نحو $140\,ng\,g^{-1}$، ومع ذلك فهي تختلف كثيراً من منطقة إلى أخرى وضمن المنطقة. وقد لوحظت أيضاً مستويات متسارعة التزايد (حتى $72\,ng\,g^{-1}$ وزن مبلول) في السمك الذي كان بعضه بعيداً عن مصادر المركَّب المعروفة. وفي الأيام الأولى من القرن الحالي، اتَّخذت عدة دول إجراءات للحد من استعمال إثِرات ثنائي الفينيل المتعدِّد البرمنة.

وتتعزَّز مفاعيل الكيماويات الطيارة المختلفة المستعمَلة في التصنيع الحديث في الحالات التي يمكن أن تتراكم فيها بالامتزاز على سطوح ضمن المبنى. ويحصل هذا عندما تحتوي المباني على تراكيز كبيرة من مواد ذات مساحة سطحية كبيرة من قبيل الكتب والصحف الموضوعة مفتوحة على الرفوف والسجاد والستائر والأنسجة الأخرى. تمتز تلك المواد ذات المساحة السطحية الكبيرة الكيماويات، ثم تُعيد إصدارها، خصوصاً عند ارتفاع درجة الحرارة، وغالباً حينما يكون الناس موجودين ضمن المبنى. وقد جرى

قياس كثير من المركَّبات العضوية الطيارة في أجواء تلك المباني. والفورمالديهيد والفينول هما مادتان كيميائيتان شائعتان عموماً، إلا أن مواد هدروكربونية وألديهيدات وكيتونات وحموض وكحولات وإسترات أليفاتية عطرية أخرى توجد أيضا بتراكيز محسوسة في الغلاف الجوي. لذا فإن اختيار مواد البناء والكسوة بعناية والتهوية الجيدة تعدُّ اعتبارات تصميمية يجب أخذها في الحسبان حين إنشاء أي مبنى صحي. لاحظ المفاضلة التي يجب القيام بها حين إشادة مبنى يتصف بأنه صحي، وفي نفس الوقت، قليل استهلاك الطاقة.

الانبعاثات من الاحتراق داخل المباني

(Emissions from Indoor combustion)

يُسهم الاحتراق داخل المبنى في زيادة تراكيز المركَّبات العضوية الطيارة، ويُعتبَر مصدراً لغازات لاعضوية مستقرة، وفي بعض الأحيان لجسيْمات معلَّقة (رذاذة). وحرق الوقود داخل المباني شائع لأغراض الطهي والتدفئة عادة. وتعتمد طبيعة نواتج الاحتراق على الوقود المستعمل وعلى نسبة الوقود إلى المؤكسِد وظروف الاحتراق الأخرى. وثمة كثير من أنواع الوقود، إلا أن أكسجين الهواء هو المؤكسِد الوحيد في هذه الحالات. وتعتمد مقادير نواتج الاحتراق التي تنطلق في المبنى على تصميم منظومة توليد الحرارة. وتختلف هذا التصاميم من الأفران ذات المردود العالي التي تسحب هواء إلى الداخل وتُطلق نواتج الاحتراق إلى خارج المبنى، حتى تجهيزات التدفئة أو الطهي التي تولِّد وتُطلق كلاً من الغازات والجسيْمات داخل غرفة سيئة التهوية. وتدخين التبغ هو مصدر احتراق آخر أيضاً.

يولِّد احتراق الوقود القائم على الكربون ثاني أكسيد الكربون دائماً، وهذا ما يؤدي إلى نسب مزج عالية لهذا الغاز في الغلاف الجوي. لكن حتى حيثما تكون التهوية سيئة، فإن مستويات ثاني أكسيد الكربون نادراً ما تتجاوز 1000 ppmv (تذكَّر أن مستوياته في الغلاف الجوي الخارجي المحيط تساوي 378 ppmv)، وتلك نسبة مزج تُعتبر مقبولة عادة. وتقترن انبعاثات أول أكسيد الكربون أيضاً بجميع أنشطة الحرق، ويمكن تقليل زيادة المستويات الداخلية بتوفير ظروف احتراق تساعد على الأكسدة الكاملة لأول أكسيد

الكربون. ويُعتبر توفُّر معدَّل مقبول لمبادلة الهواء أمراً هاماً لإبقاء مستويات أول أكسيد الكربون أقل من 10 ppmv. ويُشتق أكسيد النتروجين من النتروجين المركَّب الذي يمكن أن يوجد في الوقود. ويحتوي الخشب وأنواع الكتلة الحيوية الأخرى على مقادير هائلة من هذا العنصر، أما محتوى المشتقات النفطية والغاز الطبيعي منه فهو قليل جداً. ويتكوَّن مزيد من أكسيد النتروجين من النتروجين الثنائي الموجود في الهواء في أثناء الاحتراق العالي الحرارة. ونظراً إلى أن معدَّل توليده يعتمد على درجة حرارة اللهب، فإن ما يتكوَّن منه حين حرق الغاز الطبيعي (درجة حرارة اللهب أكبر من $2000^{\circ}C$) يزيد كثيراً على ما يتولَّد حين حرق كتلة حيوية أو خشب (درجة حرارة اللهب أصغر من $1000^{\circ}C$). إن تفاعل الأكسدة $NO \rightarrow NO_2$، الذي يحصل بعد الاحتراق، يتطلب أجناساً تتولَّد كيميائياً وضوئياً من قبيل جذور فوق أكسيد الهدروجين كي يحصل بسرعة. وقد رأينا أن إحدى طرائق تكوين أجناس بيروكسي الهدروجين hydroperoxy هي تلك المبينة في التفاعلات 10.7–12.7. وتُعدُّ نسبة المزج العائدة لأي من أجناس أكاسيد النتروجين التي تزيد على 100 ppbv عالية. وباستثناء الحالة غير العادية التي يحصل فيها حرق لفحم حجري غني بالكبريت في الداخل، لا تمثِّل انبعاثات ثاني أكسيد الكبريت مشكلة حقيقية.

وتُعتبر مركَّبات الكربون العضوية الطيارة نواتج احتراق أخرى تعتمد طبيعتها ومقاديرها على نوع الوقود وظروف الحرق. يُطلِق الفحم الحجري والخشب وأنواع الكتلة الحيوية الأخرى مواد هدروكربونية غازية ومركَّبات عضوية طيارة أخرى مؤكسَدة جزئياً تفوق بمقدارها ما يُطلِقه النفط ومشتقات الغاز الطبيعي. وحين حرق الأنواع الأولى من الوقود ضمن وسائل منزلية غير مهوَّاة، تظهر مستويات مرتفعة من تلك الغازات في هواء الغلاف الجوي الداخلي، لذا فإن التهوية الجيدة بغية طرد تلك الغازات يُقلِّص خطورة هذه المشكلة. تجدر الإشارة إلى أن الفورمالديهيد هو ناتج ثانوي لاحتراق جميع أنواع الوقود.

وتدخين التبغ هو مصدر لكثير من المركَّبات العضوية الطيارة، ومنها الألديهيدات والكيتونات والأسس العضوية التي من قبيل النيكوتين والحموض العضوية والمواد الهدروكربونية. ودخان السجائر هو مصدر آخر للفورمالديهيد الذي ينبعث

بمعدَّل $2.4\,mg$ لكل سيجارة تُدخَّن[3]. ويمكن للهواء المستنشق مباشرة عبر سيجارة أن يحتوي على تركيز للفورمالديهايد تزيد بمقدار 400 مرة على المستوى الذي يمثِّل مصدراً للقلق. سوف نقول المزيد عن نواتج احتراق التبغ في المقطع التالي.

الجسيْمات المعلقة في الأجواء الداخلية (Indoor particulates)

يأتي معظم المعلَّقات الصلبة ضمن البناء من الغبار الذي تُثيره في الهواء التهوية والأنشطة البشرية. وينجم انطلاق الجسيْمات أيضاً عن حرق الفحم الحجري ومواد الكتلة الحيوية. ويقع معظم مقاسات الجسيْمات الناجمة عن احتراق أنواع الوقود الصلب تلك في مجال 10 المكرونات (PM_{10})، مع كثير من الجسيْمات التي تقل أقطارها عن 2 مكرون، ولذا تستطيع النفاذ عميقاً ضمن الممرات التنفسية. ويُعتبر التركيز الكلي للجسيْمات الصلبة المساوي لـــ $100\,\mu g\,m^{-3}$ قيمة عظمى يوصى بعدم تجاوزها ضمن المباني (راجع الجدول 1.7 للاطلاع على القيم الموصى بها للغلاف الجوي الخارجي).

لقد رُصدت في منازل ريف مكسيكو مستويات عالية جدا من الجسيْمات في أثناء المدة اللازمة لتحضير كعكة الذرة (تساوي مدة التحضير نحو 2–3 ساعات عادة). وفي إحدى الدراسات[4]، استُقصيَت أربع طرائق تحضير، وكانت تراكيز الجسيْمات الوسطية التي تقع مقاساتها في مجال PM_{10} هي التالية:

- $1140\,\mu g\,m^{-3}$، من وقود الكتلة الحيوية في غلاف جوي غير مهوَّى،

---

3 L. Olander, J. Johansson, and R. Johansson, "Tobacco Smoke Removal with Room Air Cleaners," *Scandinavian Journal of Work, Environment and Health*, vol. 14 (1998), pp. 390-397.

4 M. Brauer [et al.], "Assessment of Particulate Concentration from Domestic Biomass Combustion in Rural Mexico," *Environmental Science and Technology*, vol. 30 (1996), pp. 104-109.

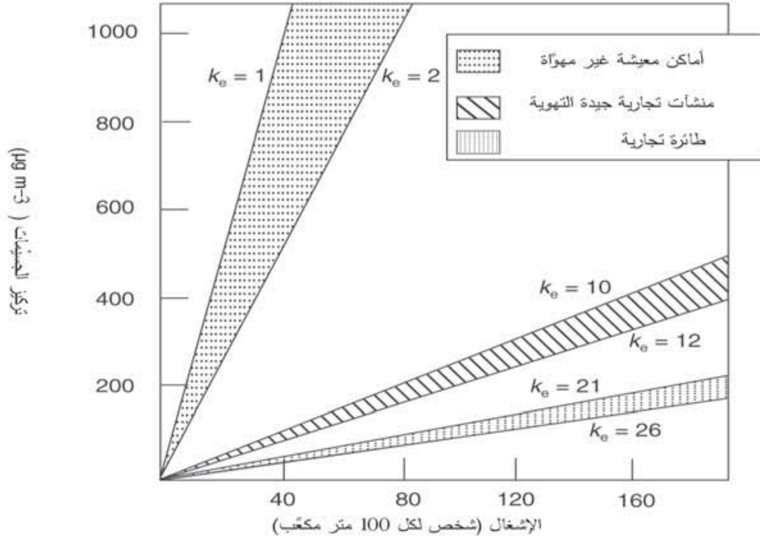
- $330\,\mu g\,m^{-3}$، من غاز نفطي مسيَّل في غلاف جوي غير مهوًّى،

- $540\,\mu g\,m^{-3}$، من مزيج من كتلة حيوية وغاز نفطي مسيَّل في غلاف جوي غير مهوًّى،

- $430\,\mu g\,m^{-3}$، من كتلة حيوية في غلاف جوي مهوًّى.

تُعتبر جميع هذه القيم، وخاصة تلك المقترنة بوقود الكتلة الحيوية، أعلى من المستويات المقبولة الموصى بعدم تجاوزها.

يُعدُّ التدخين مُساهماً كبيراً في تكوين المادة الجُسيْمية القابلة للاستنشاق ضمن المباني. ويبيِّن الشكل 9.7 المجال التقديري للتعرُّض لاستنشاق الجسيْمات من قبل أشخاص موجودين مع مدخِّنين ضمن مبنى. وقد رُسِم تركيز الجسيْمات المعلَّقة (الرذاذات) القابلة للاستنشاق بوصفه تابعاً لكثافة عدد الأشخاص في الحيِّز المغلق. وافتُرِض في هذه الحسابات النظرية أن ثلث الناس الموجودين في الغرفة في أي لحظة هم من المدخِّنين، وأن مقابل كل ثلاثة مدخِّنين ثمة سيجارة تحترق باستمرار في أي وقت من اليوم. أما كثافة الإشغال الشائعة فتساوي 4 أشخاص لكل $100\,m^{-3}$ من المكاتب، و25 شخصاً لكل $100\,m^{-3}$ من المطاعم، وما يصل إلى 50 شخصاً لكل $100\,m^{-3}$ من الأماكن المزدحمة التي من قبيل المسارح والقطارات والطائرات. وتختلف قيم معدَّل مبادلة الهواء k_e من مرة في الساعة في مبنى غير مهوًّى حتى 10 مرات في الساعة في منشأة تجارية جيدة التهوية، وحتى 26 مرة في الساعة في طائرة تجارية مبادلة الهواء فيها ممتازة. من الواضح إن الإشغال الكبير من قبل المدخِّنين، إضافة إلى مبادلة الهواء السيئة، يمكن أن يؤديا إلى مستويات غير مقبولة من الجسيْمات المعلَّقة القابلة للاستنشاق ضمن المناطق المغلقة.



الشكل 9.7: الكثافة النظرية في الحالة الثابتة للجسيْمات المعلَّقة التي تُستنشق من دخان التبغ في حيِّز مغلق. معدَّل مبادلة الهواء يساوي k_e مرة في الساعة. الشكل مقتبس من:

J. L. Repace, and A. H. Lowrey, "Indoor Air Pollution, Tobacco Smoke, and Public Health," *Science*, vol. 208 (1980), pp. 464–471.

رأينا في الفصل السادس أن المواد الهدروكربونية المتعددة الحلقات العطرية تقترن بانبعاثات جسَيْمية وغازية من الفحم الحجري والكتلة الحيوية. ومع أن تراكيز تلك المواد في الغلاف الجوي الخارجي تقل غالباً عن $1\,\mathrm{ng\,m^{-3}}$، يمكن لمستويات أعلى بعدة مرات أن تظهر ضمن تجمُّعات سكانية يحصل فيها احتراق كثيف لكتلة حيوية. وتتعزَّز التراكيز في مناطق جغرافية من قبيل الوديان وفي أثناء حالات انعكاس اتجاه تغيُّر درجات الحرارة. وثمة تجمُّعات سكانية تحرق الخشب في الولايات المتحدة تصل فيها في الظروف المناخية غير الجيدة مستويات البنزو–بيرين benzo(a)pyrene حتى نحو $10\,\mathrm{ng\,m^{-3}}$، وسُجِّلت أحياناً مستويات أعلى من $100\,\mathrm{ng\,m^{-3}}$ (لأسباب تحليلية، غالباً ما اعتُبرت مستويات البنزو– بيرين ممثلة لمستويات جميع المواد الهدروكربونية المتعددة الحلقات العطرية. وقد يكون هذا مضلِّلاً بسبب إمكان وجود أجناس معينة أخرى بتراكيز أعلى كثيراً، علاوة على أن نِسَب الأجناس المختلفة تتغير من حالة إلى أخرى).

وتتأثَّر تراكيز المركَّبات الهدروكربونية المتعددة الحلقات العطرية في أغلفة الجو الداخلية بحجم الاحتراق ضمن المبنى وظروفه. وفي حين أن مستويات البنزو– بيرين الخارجية تقع ضمن المجال المنخفض المعتاد، يمكن لتراكيز المركَّبات الهدروكربونية المتعددة الحلقات العطرية في أماكن الإقامة التي تُستعمل فيها مدافئ حطب مغلقة أن تصل حتى نحو $5\,ng\,m^{-3}$، أما حيث تُستعمل مواقد مفتوحة (مع مدخنة جيدة التهوية) فتزيد التراكيز على $10\,ng\,m^{-3}$.

والتدخين هو مصدر لمركَّبات الهدروكربون المتعددة الحلقات العطرية وللجسيْمات عموماً أيضاً. وقد أُثبت أن السيجارة غير المزوَّدة بمرشِّح تُعطي المدخِّن نحو $25\,ng$ من البنزو–بيرين[5]. وباستعمال هذا العدد مع معدَّل تنفس مقداره $23\,m^3d^{-1}$، يتبيَّن أن كل سيجارة تعطي المدخِّن من ذلك المركَّب ما يعطيه التنفس المستمر طوال يوم كامل لهواء يحتوي على $1\,ng\,m^{-3}$. هذا يعني أن الشخص الذي يدخِّن عشرين سيجارة في اليوم يتعرض إلى غلاف جوي يحتوي على مستوى ثابت من البنزو–بيرين يساوي نحو $20\,ng\,m^{-3}$.

مراجع للاستزادة (Additional Readings)

1. Otson, R. and P. Fellin, "Volatile Organics in the Indoor Environment Sources and Occurrence," in: Jerome O. Nriagu, ed., *Gaseous Pollutants: Characterization and Cycling*. New York: Wiley, 1992. (Advances in Environmental Science and Technology; v. 24)

---

[5] National Research Council, *Particulate Polycyclic Organic Matter*, Committee on Biological Effects of Atmospheric Pollutants, National Academy of Sciences, Washington, DC,1972.

2. Walsh, Phillip J., Charles S. Dudney, Emily D. Copenhaver (eds.). *Indoor Air Quality*. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 1984.

3. World Health Organization and the United Nations Environment Programme, *Urban Air Pollution in Megacities of the World*. Oxford: Blackwell, 1992.

مسائل (Problems)

1. تُصنَّف الملوِّثات الجوية أحياناً في صنفين:

- ملوِّثات رئيسية، وهي تلك التي تنبعث مباشرة من المصدر،
- ملوِّثات ثانوية، وهي تلك التي تتكوَّن بتفاعلات في الغلاف الجوي المفتوح.

في أيٍّ من الصنفين تقع المركَّبات التالية: أول أكسيد الكربون، ثاني أكسيد الكربون، ثاني أكسيد الكبريت، أكسيد النتروجين، ثاني أكسيد النتروجين، الأوزون، المركَّبات الهدروكربونية المتعددة الحلقات العطرية، الفورمالديهيد؟ لاحظ أنه يمكن للمركَّب أن يقع في الصنفين.

2. تساوي نسبة تركيز أول أكسيد الكربون الداخلي إلى الخارجي 1 تقريباً، وفي حالة ثاني أكسيد الكربون تكون النسبة عادة أكبر من 1، وفي حالة ثاني أكسيد الكبريت تكون عادة أقل من 1. علِّل هذه الحالات العادية، واستشهد بأمثلة يمكن أن تخالف تلك النسب.

3. في سلسلة تخامد اليورانيوم−238، يمثِّل الراديوم−226 أباً وسيطا مشعاً للرادون−222. انطلاقاً من موقعه في الجدول الدوري حدِّد حالة أكسدته المعتادة، وإمكان حركته في الماء، والعوامل التي تؤثِّر في انحلاله في منظومات التربة والماء.

4. في إحدى التجارب، شُغِّلت وحدات طبخ تعمل بالغاز حتى بلوغ تراكيز أول أكسيد الكربون وأجناس أكاسيد النتروجين في المنزل مستويات عالية، ثم أُطفئت مواقد الغاز. وعاد مستوى ثنائي أكسيد الكربون إلى قيمته المحيطية المعتادة خلال 1.6 ساعة، أما مستويات أكاسيد النتروجين فقد احتاجت إلى 0.7 ساعة فقط للعودة إلى التركيز المعتاد. أعطِ تفسيراً لذلك.

5. تُجرى التدفئة في منازل القرى الصينية غالباً بواسطة موقد مفتوح للخشب أو الفحم. يساوي تركيز مركَّبات الهدروكربون المتعددة الحلقات العطرية في الخارج $0.60\,\text{ng}\,\text{m}^{-3}$، ويساوي معدَّل انبعاث تلك المركَّبات من الاحتراق في الداخل $3.5\,\text{ng}\,\text{m}^{-3}\,\text{h}^{-1}$، ويساوي معدَّل مبادلة الهواء $2\,\text{h}^{-1}$. احسب تراكيز المركَّبات المذكورة في الهواء الداخلي. افترض أن آلية الضياع الوحيدة للمركَّبات هي مبادلة الهواء.

6. في اجتماع ضمّ 30 شخصاً في غرفة أبعدها $6\,\text{m}\times9\,\text{m}\times3\,\text{m}$، كان نصف الحاضرين يدخِّن 3 سجائر وسطياً في الساعة. وتُصدر كل سيجارة حين تدخينها $2.4\,\text{mg}$ من الفورمالديهيد. وكان تغيير الهواء يحصل خمس مرات في الساعة. بافتراض أن تركيز الفورمالديهيد في الخارج مهمل، احسب تركيزه في هواء الغرفة في الحالة الثابتة. هل يتجاوز هذا التركيز القيمة (100 ppbv) التي تُعتبر الحد الأقصى المسموح به؟

الفصل الثامن

كيمياء المناخ العالمي

(The Chemistry of Global Climate)

المواضيع المشمولة

طرائق تأثُّر المناخ العالمي بكيمياء الغلاف الجوي

- موازنة الطاقة وغلاف جو الأرض
- غازات ومعلَّقات الاحتباس الحراري
- احتجاز الأشعة (radiative forcing) ودليل الاحتباس الحراري (global warming potential)
- مصادر الطاقة وعواقب غازات الاحتباس الحراري

يمكن، تعريف المناخ (climate) بأبسط العبارات على أنه الطقس الوسطي. ففي موقع جغرافي محدَّد، يصف المناخ المحلي تغيرات الطقس اليومية التي تحصل في درجة الحرارة والريح ومقادير وأنواع المتساقطات على مدى سنين كثيرة. والمناخ العالمي هو وسطي مكاني لكل المناخات المحلية في شتى أنحاء العالم.

ليس المناخ ظاهرة سكونية، بل ينطوي على تغيُّرات، بعضها وحيد الاتجاه، وبعضها الآخر دوري، تحصل على مدى الأزمنة الجيولوجية. يُري الشكل 1.8 كيفية تغيُّر مناخ الأرض على مدى ربع مليون السنة الماضية. طوال تلك الحقبة، كانت درجة الحرارة السائدة أخفض بمقدار ملحوظ مما هي عليه الآن.

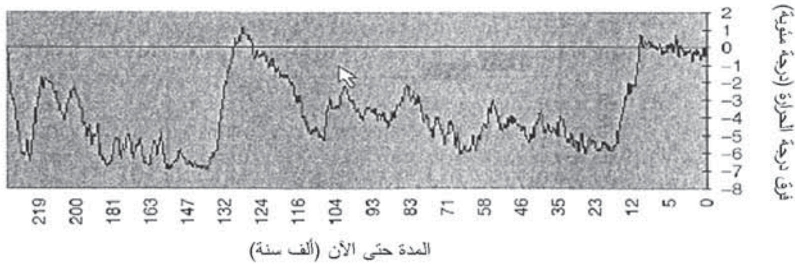
يتحدَّد المناخ العالمي والتغيُّرات التي تحصل فيه بكثير من العوامل، أحد أكثرها أهمية هو الطبيعة الكيميائية للغلاف الجوي للأرض. وتحدِّد الغازات والجسَيْمات المعلَّقة مقدار ما يُمتص من أشعة الشمس في الغلاف الجوي أو يُعكس، وتفعل الشيء نفسه مع الأشعة المنعكسة عن الأرض نفسها إلى الفضاء. لذا تتأثَّر درجة الحرارة والمتساقطات من الجو وأنماط الرياح والسمات المناخية الأخرى على نحو معقَّد بالتركيب الكيميائي للغلاف الجوي. وفي نفس الوقت، يكون المفعول العكسي صحيحاً أيضاً. فالتغيُّرات المناخية تؤدي إلى تغيُّرات في تركيب الغلاف الجوي، ولذا يكون من الصعب غالباً تمييز السبب من المفعول.

سوف نستقصي في هذا الفصل دور كيمياء الغلاف الجوي للأرض في تحديد درجة حرارتها الوسطية. وسوف نتحرَّى أيضاً بعض الأنشطة البشرية التي تؤثِّر في التركيب الكيميائي بطرائق يمكن أن تُحدِث تغيُّرات في أنماط المناخ العالمي.

1.8 تركيب الغلاف الجوي للأرض

(Composition of earth’s atmosphere)

يتضمن الجدول 1.8 نسَب المزج الوسطى لتسعة غازات رئيسية في الغلاف الجوي الجاف. ونظراً إلى أن مدد المكوث الطويلة لهذه الغازات في الغلاف الجوي، كانت قيم الجدول ثابتة نسبياً في جميع الأمكنة من الأرض.



الشكل 1.8: الفرق (°C) بين درجة الحرارة الحالية ودرجة الحرارة في الماضي في فوستوك بالقارة المتجمدة الجنوبية (عُبِّر عن المدة حتى الآن بآلاف السنين)، وقد اشتُق هذا الفرق من الديوتريوم. اقتُبس الشكل من:

J. Jouzel [et al.],
<http://www.clearlight.com/mhieb/wvfossils/tem p_vs_C02. html>.

الجدول 1.8 التركيب الوسطي للتروبوسفير الجاف

المكوِّن	نسبة المزج
نتروجين	%78.08
أوكسجين	%20.95
أرغون	%0.93
ثاني أكسيد الكربون	378 ppmv
نيون	18 ppmv
هليوم	5 ppmv
ميثان	1.77 ppmv
هدروجين	0.53 ppmv
أكسيد النتروز	0.31 ppmv

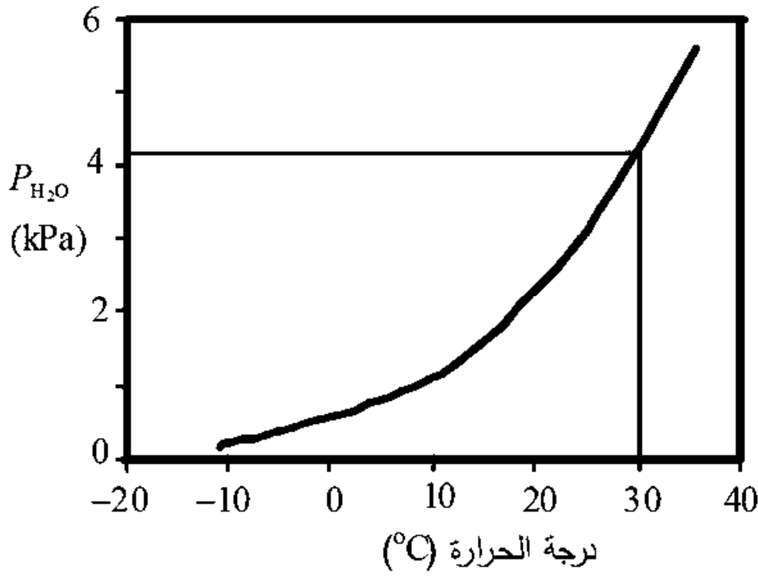
إن أكثر مكونات التروبوسفير الغازية الرئيسية تغيُّراً هو الماء. فمدة مكوثه في الغلاف الجوي تساوي (محسوبة باستعمال القيم المدرجة في الشكل 4.1) نحو 10 أيام، وهي مدة أقصر كثيراً من المدة اللازمة لحصول المزج التام للتروبوسفير. وهذا هو سبب تغيُّر نسبة مزج بخار الماء في الغلاف الجوي من يوم ومكان إلى يوم ومكان آخرين.

تَتْبع نسبة المزج العظمى للماء الذي يمكن أن يوجد في الغلاف الجوي درجة الحرارة وفقاً لمنحني ضغط البخار P_V المبيَّن في الشكل 2.8. والرطوبة النسبية H_R هي تعبير عن النسبة المئوية لتلك القيمة العظمى (في حالة التوازن) التي تحصل في حالة معينة. إن قيماً من قبيل $30^{\circ}C$ لدرجة الحرارة و 40% للرطوبة النسبية هي الشائعة في المناطق المدارية الجافة. وهذا يوافق ضغطاً لبخار الماء P_{H_2O} يساوي: فعلي

$$H_R/100 \times P_{V\,(H_2O)} = P_{a(H_2O)}$$

$$0.40 \times 4.24\,kPa = 1.7\ kPa$$

P_a هو الضغط الفعلي. وعند الضغط الجوي P°، تساوي نسبة مزج بخار الماء H_2O نسبة ضغطه الجزئي إلى الضغط الكلي:



الشكل 2.8: ضغط بخار الماء بدلالة درجة الحرارة. تتحدَّد قيمة P_{H_2O} عند 30°C من المنحني أو حسابياً، وهي تساوي 4.24 kPa.

$$mr\% = \frac{P_{H_2O}}{P^{\circ}} \times 100 = \frac{1.7\,\text{kPa}}{101\,\text{kPa}} \times 100 = 1.7\%$$

mr هي نسبة المزج.

ويُعطي حساب مشابه يخص حالة تساوي فيها درجة الحرارة $-10^{\circ}C$ والرطوبة النسبية 100% قيمة لضغط بخار الماء تساوي $P_{H_2O} = 0.26\,\text{kPa}$ ونسبة مزج تساوي 0.26%. من هذين المثالين يتَّضح أن:

- الماء هو مكوِّن جوي هام كمياً (ترتيبه هو الثالث أو الرابع وفقا لنسبة المزج)،
- تركيز الماء في الجو شديد التغيُّر زمنياً ومكانياً،
- تعتمد نسبة مزج الماء على كل من درجة الحرارة ومقدار عدم التوازن المُعبَّر عنه بالرطوبة النسبية.

النقطة الرئيسية 1.8 يتألف غلاف جو الأرض من عدد من الغازات الموجودة بنسب مزج ثابتة نسبياً (زمنياً ومكانياً). والجنس الوحيد الهام كمياً الذي يتصف تركيزه بالتغيُّر الشديد هو بخار الماء.

2.8 موازنة الطاقة (Energy balance)

الطاقة الشمسية (Energy from the sun)

الشمس هي أفضل مصدر لمعظم الطاقة المتوفرة على الأرض. ويُعبَّر عن الطاقة[1] التي تُشعها الشمس (أو الأرض أو أي جسم آخر) بدلالة إشعاع الجسم الأسود black-body radiation.

ووفقاً لعلاقة بلانك[2] التي تحكُم إشعاع الجسم الأسود، تُعطى الطاقة المُشَعة عند طول موجة λ معينة من أي مادة ذات درجة حرارة محددة بالعلاقة:

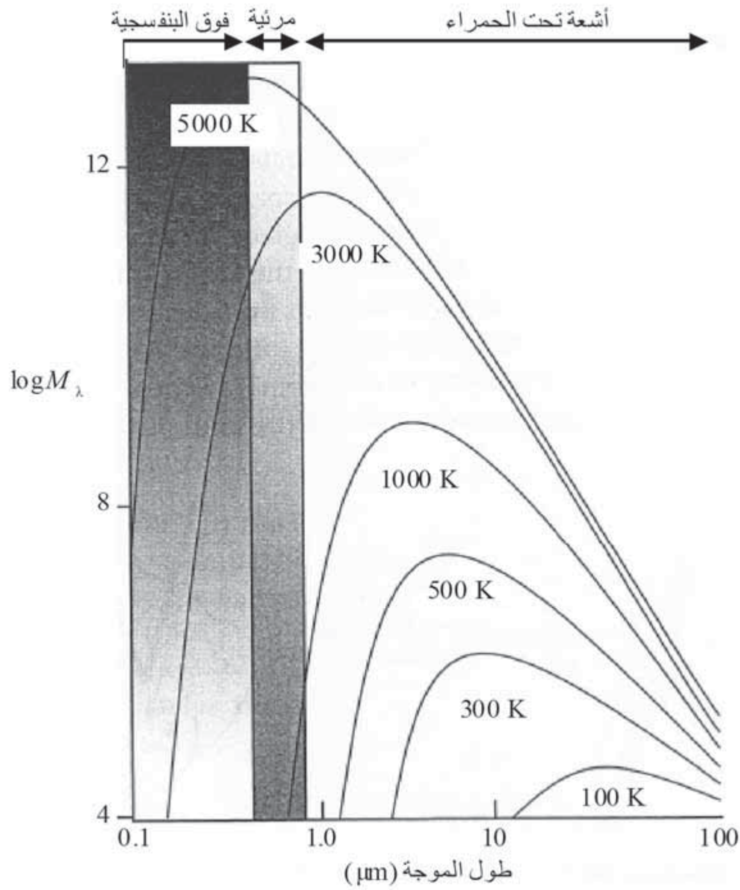
$$M_{\lambda} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5}\left(\frac{1}{e^{(hc/kT\lambda)} - 1}\right) \qquad (1.8)$$

M_{λ} هي الطاقة المُشَعة مقدَّرة بـ $\mathrm{W\,m^{-2}}$ (تعني الوحدات هنا واطاً للمتر المربع من السطح للمتر من طول الموجة)، و h هو ثابت بلانك $h = 6.63\times10^{-34}\ \mathrm{J\,s}$، و c هي سرعة الضوء $c = 3.00\times10^{8}\ \mathrm{m\,s^{-1}}$، و λ هو طول الموجة مقدَّراً بالمتر، و k هو ثابت بولتسمان $k = 1.38\times10^{-23}\ \mathrm{J\,K^{-1}}$، و T هي درجة الحرارة مقدَّرة بالكلفن.

---

[1] من الشائع استعمال الكلمة طاقة في سياق المعادلة 1.8 وما يليها من معادلات، إلا أن ذلك ليس صحيحاً تماماً. فالوحدة واط W هي وحدة استطاعة التي تمثل الطاقة في وحدة الزمن $\mathrm{J\,s^{-1}}$.

[2] F. C. Grum and R. Becherer, *Optical Radiation Measurements*, 5 vols. (New York: Academic Press, 1979-1984), vol. 1: *Radiometry*.



الشكل 3.8: التوزُّع الطيفي لجسم أسود مُشِع. وحدات M_λ هي $\mathrm{W\,m^{-2}\,\mu m^{-1}}$. اقتُبس الشكل من:

F. C. Grum and R. Becherer, *Optical Radiation Measurements*, 5 vols. (New York: Academic Press, 1979-1984), vol. 1: *Radiometry*.

يبيِّن الشكل 3.8 منحنيات M_λ بدلالة λ عند درجات حرارة مختلفة. تساوي المساحة تحت المنحنيات بين أي طولَيْ موجة الاستطاعة الكلية لوحدة المساحة المشَعة بين طولَيْ الموجة المعنيين ($\mathrm{W\,m^{-2}}$). ويتفق الطيف عند 5000 كلفن كثيراً مع طيف الشمس (التي تساوي درجة حرارة سطحها نحو 5800 كلفن). من الواضح أن أشعة الشمس تَصدُر بوصفها جزءاً مستمراً واسعاً من الطيف الكهرومغنطيسي، يشمل جزءاً من الأشعة فوق البنفسجية القريبة، وكل الطيف المرئي، وجزءاً من منطقة الأشعة

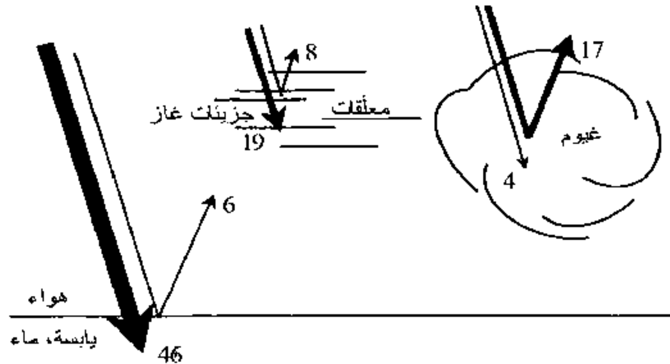
تحت الحمراء. ويُعطى تقريب جيد لطول موجة (مقدرة بالمتر) الإشعاع الأعظمي (لأجسام تزيد درجات حرارتها على 100 كلفن) بالعلاقة:

$$\lambda_{max} = \frac{2.88\times10^{-3}}{T} \tag{2.8}$$

عند درجة حرارة تساوي 5800 كلفن، تساوي القيمة المتوقَّعة لـــ λ_{max} نحو 500 نانو متر، ويقع هذا الطول في المنطقة الخضراء من الطيف المرئي.

الطاقة الشمسية والأرض (Solar energy and the earth)

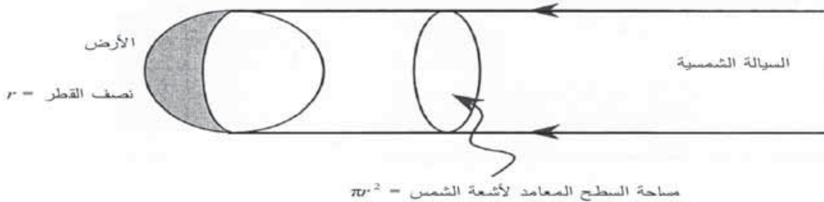
لأسباب ناقشناها في الفصول السابقة، يُمتص كثير من الأشعة الشمسية، وخاصة الأشعة العالية الطاقة، بواسطة جزيئات في أعلى التروبوسفير. تسمى الطاقة الكلية التي تصل إلى الجزء من الفضاء الذي تشغله الأرض (أي الطاقة التي يمكن لتابع صنعي يدور فوق غلاف جو الأرض أن يستقبلها) السيالة الشمسية (solar flux) F_s، ويساوي مقدارها الوسطي $1368\,\mathrm{W\,m^{-2}}$. إلا أن جزءاً من هذه الطاقة فقط يمكن يُمتص عملياً عند سطح الأرض. ويُري الشكل 4.8 رسماً توضيحياً لما يحصل لهذه الطاقة الشمسية حين تدفقها عبر المنظومة الأرضية. وقد استُنظمت القيم العددية بحيث يساوي مجموعها 100، ويمثِّل هذا المجموع سيالة الأشعة الشمسية الكلية الواردة.



الشكل 4.8: التدفقات النسبية للطاقة الشمسية في غلاف جو الأرض (قائمة على أساس أن المجموع الكلي يساوي 100 وحدة). تبيِّن الأسهم الطاقة الشمسية التي تمتصها أو تعكسها مكوِّنات البيئة الأرضية.

وينعكس جزء من السيالة الشمسية الواردة عائداً إلى الفضاء بدون إسهام في موازنة طاقة الأرض. يتضمَّن الجزء المنعكس 6 وحدات تنعكس عن سطح الأرض، و17 وحدة تنعكس عن الغيوم، و8 وحدات تنعكس عن الرذاذات التي تضم الغبار وملح الرذاذ البحري والدخان ورماد البراكين. بذلك تساوي عاكسية الأرض الكلية 31 وحدة. يُعبَّر عن هذه العاكسية عادة بدلالة النسبة المئوية بأن نصوع albedo الأرض، أو عامل الانعكاس عنها، وهو يساوي 31% (أو $A = 0.31$). ومن بين الـ 69 وحدة التي لا تنعكس، تمتص قُطيْرات الماء في الغيم 4 وحدات، وتمتص الجسيْمات المعلقة الأخرى والأجناس الغازية، ومنها الأوزون، 19 وحدة. أي إن 23% من الطاقة الشمسية التي تصل إلى الكرة الأرضية يُمتص في الغلاف الجوي، ويصل 46% منها فقط فعلاً إلى اليابسة والماء. وبعد الامتصاص، تُصبح الأشعة العالية الطاقة نسبياً والقصيرة الموجة (الأشعة فوق البنفسجية والضوء المرئي) متاحة بوصفها مصدراً للطاقة في تنمية الكتلة الحيوية، أو للمساهمة في تدفئة سطح الأرض وفي التحوُّلات الطورية للماء. وتُعتبر هذه الحالات طرائق لخزن الطاقة، إلا أن مقدار الطاقة على الأرض ثابت، ولذا، عاجلاً أم آجلاً، سوف يُعاد إصدار مقدار من الطاقة مكافئ للمقدار الذي يُستقبل. ويحصل هذا الإشعاع الصادر إلى الغلاف الجوي على شكل أشعة أقل طاقة وأطول موجة، هي الأشعة تحت الحمراء.

إذا افترضنا أن الطاقة المنعكسة تضيع في الفضاء كلياً، أمكننا التنبؤ بدرجة حرارة سطح الأرض بالطريقة التالية. في أي لحظة ثمة أشعة شمسية تسقط على نصف الكرة الأرضية، لكنْ ليس بزوايا قائمة على كل السطح (الشكل 5.8). وتساوي القيمة الوسط زمنياً ومكانياً، للسيالة الشمسية F_s الواردة إلى الكرة الأرضية المقدار الذي ذكرناه سابقاً، أي $1368\,\mathrm{W\,m^{-2}}$.



الشكل 5.8: السيالة الشمسية F_s والكرة الأرضية.

وتكافئ قيمة F_s المُكامَلة على جميع زوايا الورود إلى الأرض الكروية السيالة الكلية التي تسقط مباشرة وباستمرار على سطح متعامد مع أشعة الشمس مساحته تساوي πr^2، حيث إن r هو نصف قطر الأرض. عندئذ، تُعطى الطاقة الشمسية الكلية التي تصل إلى الأرض بالمقدار $F_s \pi r^2$.

وتساوي كمية الطاقة الشمسية الكلية التي تمتصها الأرض الطاقة الكلية الواردة مطروحاً منها الجزء الذي ينعكس ثانية إلى الفضاء:

$$E_s = F_s (1 - A) \pi r^2 \qquad (3.8)$$

E_s هي الطاقة الشمسية الكلية التي تمتصها الأرض مقدَّرة بالواط W و r هو نصف قطر الأرض مقدَّراً بالمتر.

في الحالة الثابتة، تتوازن هذه الطاقة الممتصة تماماً مع الطاقة الوسطى التي تنبعث من الأرض إلى الفضاء. ولتقدير تلك الطاقة المنبعثة، نستعمل قانون وينز (Wien’s law) (المعادلة 4.8) الذي يُعطي الطاقة الكلية المُشَعة من 1 متر مربع من سطح أي جسم أسود عند جميع أطوال الموجات. تنتُج المعادلة 4.8 من مكاملة المعادلة 1.8:

$$F = \sigma T^4 \qquad (4.8)$$

وبنَسْب الانبعاث إلى الأرض، تُكتب هذه المعادلة بالشكل:

$$F_e = \sigma T_e^4 \qquad (4.8)$$

F_e هي السيالة المشَعة من الأرض مقدَّرة بـــ $\mathrm{W\,m^{-2}}$، و σ هو ثابت ستيفان– بولتسمان الذي يساوي:

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15 h^3 c^2} = 5.67 \times 10^{-8}\ \mathrm{W\,m^{-2}\,K^{-4}}$$

و T_e هي درجة حرارة المكافئة effective temperature مقدَّرة بالكلفن. حينئذ، تساوي الطاقة الكلية E_e (مقدَّرة بالواط W) المنبعثة من سطح الأرض بكامله الذي تساوي مساحته $4\pi r^2$:

$$E_e = 4\pi r^2 \sigma T_e^4 \quad (6.8)$$

وخلال أي مدة طويلة من الزمن، وفي الحالة الثابتة، تساوي الطاقة الكلية الممتصة من الشمس E_s الطاقة الكلية المنبعثة من الأرض E_e. لذا:

$$F_s (1-A)\pi r^2 = 4\pi r^2 \sigma T_e^4 \quad (7.8)$$

بمعرفة قيم F_s و A و σ، يمكن التنبؤ بدرجة حرارة الأرض عندئذ من المعادلة التالية:

$$T_e = \left(\frac{(1-A) F_s}{4\sigma} \right)^{1/4} \quad (8.8)$$

وبالتعويض عن تلك القيم ينتُج:

$$T_e = \left(\frac{(1-0.31)\times 1368\ \mathrm{W\,m^{-2}}}{4\times 5.67\times 10^{-8}\ \mathrm{W\,m^{-2}\,K^{-4}}} \right)^{1/4}$$

$$= 254\ \mathrm{K}$$

$$= -19\ ^{\circ}\mathrm{C}$$

إذن، تقودنا الحسابات إلى التنبُّؤ بدرجة حرارة وسطى لسطح الأرض تساوي $-19\ ^{\circ}$C. لكنْ في الواقع، تساوي درجة حرارة الأرض الوسطى المقاسة فعلاً $+17\ ^{\circ}$C، أي إنها أعلى بـــ $36\ ^{\circ}$C من القيمة المحسوبة (درجة حرارة الجو الوسطى فوق سطح الأرض مباشرة تقل بنحو $3\ ^{\circ}$C عن تلك القيمة). ويمكن إجراء نفس الحسابات لكواكب المنظومة الشمسية الأخرى. يتضمن الجدول 2.8 القيم الفعلية والمحسوبة لدرجة الحرارة الوسطى للأرض والكواكب الأخرى.

الجدول 2.8 درجات الحرارة عند سطوح ثلاثة كواكب. $\Delta = T_a - T_c$، و T_a هي درجة الحرارة الفعلية، و T_c هي درجة الحرارة المحسوبة

الكوكب	T_c (كلفن)	T_a (كلفن)	Δ (كلفن)
الأرض	254	290	+36
المريخ	217	223	+6
الزهرة	227	732	+505

لماذا كانت درجات الحرارة الفعلية على هذه الكواكب أعلى من تلك المُتنبَّأ بها بهذه الطريقة البسيطة؟ يمكن في الحالات الثلاث نَسْب القيمة الموجبة للفرق Δ إلى مفعول الاحتباس الحراري. تذكَّر أن حسابنا البسيط تضمن فرضية تنص على أن كل الإشعاع المنبعث من الأرض يخرج إلى الفضاء. وهذه الفرضية غير الصحيحة هي التي تؤدي الخطأ في الحساب. ففي الواقع، ثمة جزء ملحوظ من الإشعاع المنعكس عن سطح الكوكب لا يخرج فوراً إلى الفضاء، بل تمتصه الغازات الموجودة في أجواء الكواكب، وخاصة في أسفل التروبوسفير، ولذا يُسهم في تعزيز الاحترار. والحياة بشكلها التي نعرفها على الأرض متوافقة مع المناخ الناجم عن هذه الظروف. نسمي هذا الاحترار المعزَّز بالاحتباس الحراري، أو مفعول البيت الزجاجي (green house effect).

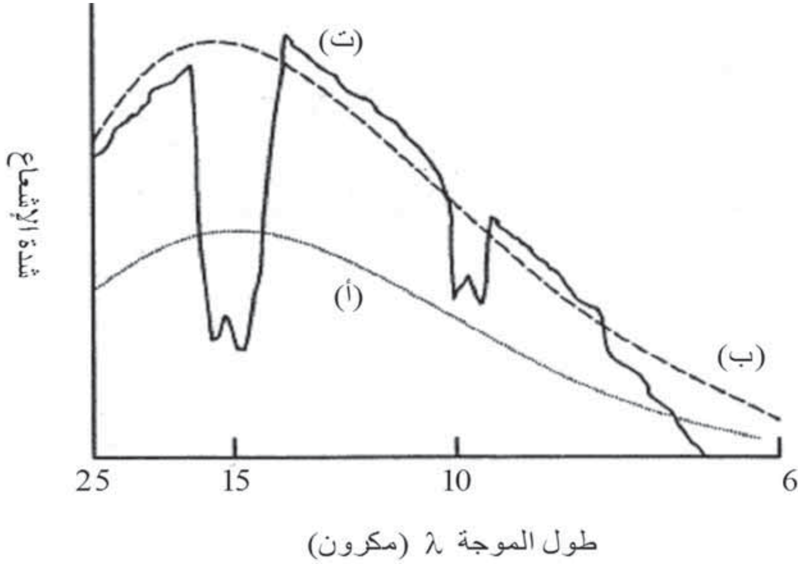
الغاز الرئيسي المسؤول عن الاحتباس الحراري في كل من الزهرة والمريخ هو ثاني أكسيد الكربون، إلا أن مقداري هذا الغاز في غلافي جوَّيْ ذيْنك الكوكبين مختلفان كثيراً. فعلى المريخ، يساوي الضغط الكلي لثاني أكسيد الكربون نحو 0.6 kPa فقط، لذا يكون مفعول الاحتباس الحراري صغيراً، أي نحو $6^\circ C$. وفي المقابل، يبلغ محتوى غلاف جو الزهرة من ثاني أكسيد الكربون نحو 95% بضغط جزئي يزيد على 9000 kPa، وهذا ما يولِّد مفعول احتباس حراري هائلاً، يساوي نحو $505^\circ C$.

وبالعودة إلى الأرض، وحين التحرُّك نحو الأعلى في التروبوسفير، نصل إلى ارتفاع يصبح امتصاص الأشعة تحت الحمراء فوقه ضئيلاً، فتذهب تلك الأشعة مباشرة إلى الفضاء. ويساوي ذلك الارتفاع نحو 5.5 كيلو متر، وتكون درجة الحرارة هناك قريبة من القيمة المتنبَّأ بها، أي 254 K (انظر الشكل 1.2). وإذا رصدنا الأرض من الفضاء، بدت الأرض لنا جسماً أسود بدرجة الحرارة تلك.

الأشعة المنبعثة من سطح الأرض هي أشعة تحت حمراء تقع أطوال موجاتها ضمن المجال الحراري الواقع بين 3 و40 مكروناً. ولمعرفة الغازات المسؤولة عن امتصاص تلك الأشعة ومنع بعضها من الخروج إلى الفضاء، يمكننا النظر إلى طيف الأشعة تحت الحمراء الذي تُصدره الأرض، وذلك من تابع صنعي يدور حول الأرض عند الحافة الخارجية للغلاف الجوي. يُري الشكل 6.8 ثلاثة أطياف من هذا القبيل: الطيف النظري لجسم أسود مشع عند (أ) 280 K، و(ب) 240 K، و(ت) الطيف الفعلي للأشعة المنبعثة من الأرض.

يتبيَّن من الشكل أن طيف الأشعة تحت الحمراء الفعلي المنبعث من الأرض قريب من الطيف عند 280 كلفن مع قيمة عظمى تتنبَّأ بها المعادلة 2.8 عند 10.3 مكرونات (رقم الموجة $\text{wave number} = 970\,\text{cm}^{-1}$) قريبة من تلك المرصودة. إلا أن ثمة فرقاً رئيسياً بين طيف أشعة الأرض الفعلي والطيف النظري للجسم الأسود هو أن أشعة الأرض تقل كثيراً في مناطق معينة، خاصة حول طول الموجة المساوي $15 \pm 2\,\mu\text{m}$ ($770 - 590\,\text{cm}^{-1}$)، و $9.5 \pm 0.5\,\mu\text{m}$ ($1110 - 1000\,\text{cm}^{-1}$)، و $< 8\,\mu\text{m}$ ($> 1250\,\text{cm}^{-1}$). وهذا يشير إلى أن الأجناس القادرة على امتصاص وتخميد الأشعة تحت الحمراء في تلك المجالات يجب أن تكون موجودة في غلاف جو الأرض. سوف نتحرَّى تلك الأجناس فيما بعد.

يُعبِّر مفعول الاحتباس الحراري عن مدى محافظة الامتصاص على سخونة سطح الأرض. ويمكن تقدير حجم هذا المفعول كمياً والحصول على قيمة قريبة جداً من القيمة المقدَّرة، إلا أننا لن نفعل ذلك هنا. فالحسابات معقدة وتتضمن عدة فرضيات تبسيطية.



الشكل 6.8: طيف الأشعة تحت الحمراء الصادرة من جسم أسود درجة حرارته تساوي (أ) 240 كلفن، و(ب) 280 كلفن، والطيف (ت) الذي تُصدره الأرض. الشكل مقتبس من:

Richard P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres: An Introduction to the Chemistry of the Atmospheres of Earth, the Planets, and their Satellites* (Oxford: Clarendon Press, 1991).

النقطة الرئيسية 2.8 تُعتبر الطاقة الشمسية الموجودة في منطقة الأشعة فوق البنفسجية والضوء المرئي من الطيف الكهرومغنطيسي مصدر الطاقة الرئيسي المتوفرة على سطع الأرض. وحين امتصاصها، تتحول إلى أشعة (تحت حمراء) موجاتها أطول وتنبعث خارجة من الأرض. ويُمتص بعض هذه الطاقة في التروبوسفير.

3.8 غازات ومعلَّقات الاحتباس الحراري

(The Greenhouse gases and aerosols)

أصبحت أجناس الغازات التي تتبادل التأثير مع الإشعاع الحراري المنبعث من سطح الأرض معروفة تماماً اليوم. وغازات الاحتباس الحراري تلك هي التي تؤدي إلى نشوء ذُرى الامتصاص التي تُرى في المناطق الثلاث من طيف الأشعة تحت الحمراء الذي ناقشناه آنفاً. يتضمن الجدول 3.8 تراكيز تلك الغازات وإسهاماتها في احترار الغلاف الجوي. وسوف نتحرَّى تلك الأجناس واحداً تلو آخر.

الجدول 3.8 تراكيز غازات الاحتباس الحراري السابقة والحالية في التروبوسفير وإسهاماتها المتزايدة في احتجاز الأشعة(*)

		التركيز الجوي (التربوسفير)		
المركَّب الغازي		**قبل عام 1750**	**الحالي**	**الإسهام في الاحترار $W m^{-2}$**
ثاني أكسيد الكربون		280 ppmv	378 ppmv	1.46
الميثان		0.70 ppmv	1.78 ppmv	0.48
أكسيد النتروز		0.27 ppmv	0.32 ppmv	0.18
الأوزون		0.025 ppmv	0.034	0.35
CFC-11	1.	0 pptv	ppmv	
trichlorofluoromethane		0 pptv	257 pptv	
CFC-12		0 pptv	244 pptv	

2.dichlorodifluoromethane	0 pptv	80 pptv	0.34 لجميع مركّبات
3. CFC-113	0 pptv	94 pptv	الكربون الهالوجيني من
trichlorotrifluoroethane	0 pptv	34 pptv	CFC-11 حتى سداسي
رباعي كلور الكربون carbon	0 pptv	146 pptv	فلور الإيثان
tetrachloride	0 pptv	14 pptv	
كلوروفورم الميثيل methyl chloroform	0 pptv	3 pptv	
chlorodifluoromethane HCFC-22		4.8 pptv	0.002
fluoroform HFC-23			
سداسي فلور الإيثان perflouroethane			
سداسي فلور الكبريتsulfur hexafluoride			

(*) يسمى الإسهام في الاحتباس الحراري عادة احتجاز الأشعة الذي يعبِّر عن الطاقة الإضافية للمتر المربع المتاحة للأرض والمقترنة بزيادة تركيز كل غاز. معظم هذه القيم وغيرها مما هو معطى في هذا الفصل مقتبس من مقالة:

T. J. Blasing and and S. Jones, <http://cdiac.esd.ornl.gov/pns/current_ghg.html>

التي تحتوي على بيانات حُدِّثت في شهر نوفمبر (تشرين الثاني) عام 2003. وتلك القيم مأخوذة من مصادرة مختلفة استشهدت بها المقالة وتخص نسب المزج في عام 2002 أو 2003.

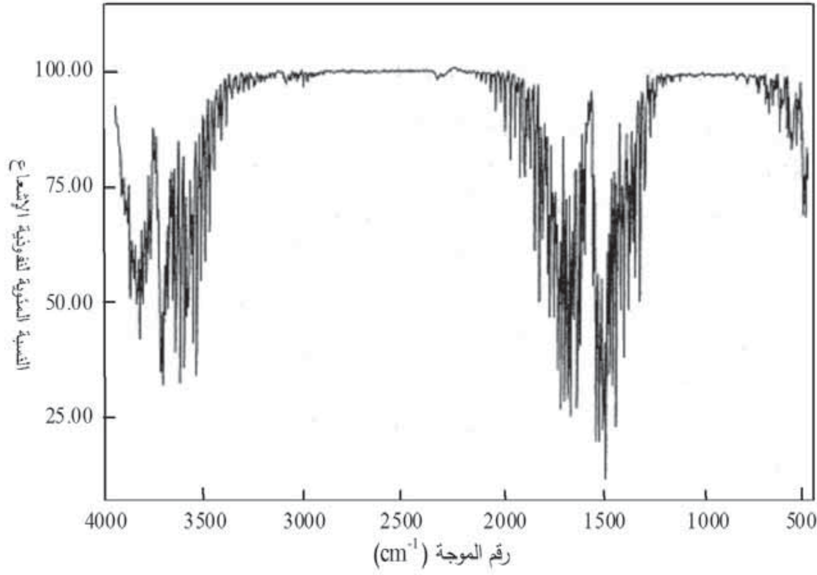
1. فلوريد الميثان ثلاثي الكلور.

2. ثنائي فلوريد الميثان ثنائي الكلور.

3. ثلاثي فلوريد الإيثان ثلاثي الكلور.

الماء (Water)

يُعتبر بخار الماء عملياً أكثر غازات الاحتباس الحراري أهمية للأرض، وهو يمتص الأشعة تحت الحمراء في المجالين $4000-3300\,cm^{-1}$ $(2.5-3.0\,\mu m)$ و $2000-1250\,cm^{-1}$ $(5-8\,\mu m)$، وفي مجال واسع تحت $700\,cm^{-1}$ (فوق $14\,\mu m$) (الشكل 7.8). ومع أن نسبة مزج بخار الماء تتغيَّر كثيراً مكانياً وزمنياً، إلا أن الرطوبة النسبية العالمية الوسطى ثابتة وتساوي نحو 1%، وليس ثمة من أنشطة بشرية تؤدي مباشرة إلى ازديادها بمقدار ملحوظ. لكن الماء الغازي فاعل في سيرورات التغذية الراجعة:



الشكل 7.8: امتصاص الماء لطيف الأشعة تحت الحمراء. العلاقة بين رقم الموجة وطولها هي: رقم الموجة (مقدَّراً بـــ cm^{-1}) يساوي 10 000 ÷ طول الموجة (مقدَّرا بـــ µm). اقتُبس الشكل من:

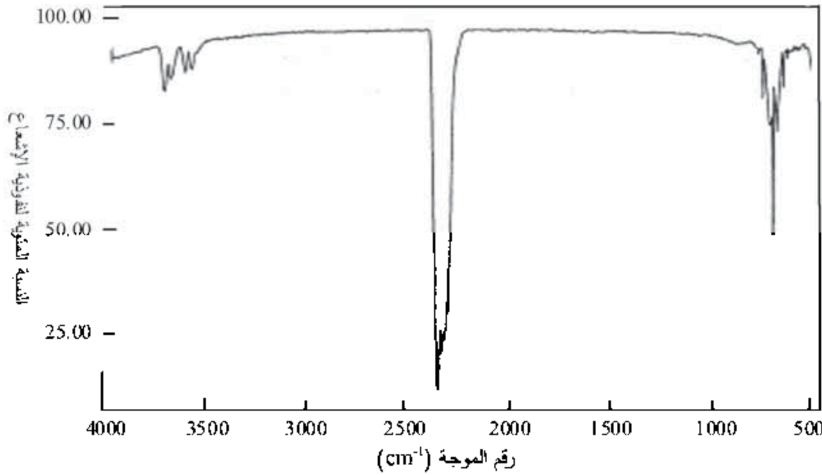
© BIO-RAD Laboratories, Sadtler Division, 2000.

- تحصل تغذية راجعة موجبة عندما يؤدي الاحتباس الحراري المتزايد إلى تزايد البخر من المحيطات وسطح اليابسة، ومن ثَمَّ إلى نِسَب مزج عالية للماء في الغلاف الجوي، وهذا ما يُعزِّز الاحترار.
- وتنتُج التغذية الراجعة السالبة من ازدياد غيوم التروبوسفير، وهذا ما يؤدي إلى انعكاس وامتصاص متزايدين لأشعة الشمس. لذا تتقلَّص السيالة الشمسية التي تصل إلى سطح الأرض، يابسة كانت أم بحراً.

إلا أنه ليس من الواضح أيٌّ من هاتين الظاهرتين سوف يكون أكثر أهمية في المستقبل. حالياً، يُقدَّر الاحتباس الحراري الناجم عن بخار ماء بنحو $110\ W\ m^{-2}$، وهذه قيمة كانت شائعة في السابق أيضاً.

ثاني أكسيد الكربون (Carbon dioxide)

وعلى غرار الماء، يُعتبر ثاني أكسيد الكربون مساهماً رئيسياً في الاحتباس الحراري. فهو يمتص الأشعة في المجال $710\text{-}530\,cm^{-1}$ $(14\text{-}19\,\mu m)$، ويمنع سيالة الإشعاع كلياً في المجال $670\text{-}630\,cm^{-1}$ $(15\text{-}16\,\mu m)$. وهو يمتص الإشعاع بقوة أيضاً في المجال $2500\text{-}2300\,cm^{-1}$ $(4.0\text{-}4.3\,\mu m)$ (الشكل 8.8).



الشكل 8.8: امتصاص ثاني أكسيد الكربون لطيف الأشعة تحت الحمراء. العلاقة بين رقم الموجة وطولها هي: رقم الموجة (مقدَّرا بـ cm^{-1}) يساوي 10 000 ÷ طول الموجة (مقدَّرا بـ µm). اقتُبس الشكل من:

© BIO-RAD Laboratories, Sadtler Division, 2000.

من مصادر ثاني أكسيد الكربون الكثيرة تنفس الحيوانات والنباتات والجراثيم وتفكُّكها، واحتراق الكتلة الحيوية[3] $(\{CH_2O\})$ من خلال حرائق الغابات والأعشاب التي تنجم غالباً عن البرق. تصف المعادلة 9.8 في الاتجاه من اليسار إلى اليمين التفاعل الكلي لجميع تلك السيرورات، مع الانتباه طبعاً إلى أن التفاعلات الحيوية شديدة التعقيد:

---

[3] استُعمل الرمز $\{CH_2O\}$ هنا وفي مواضع أخرى ليُمثِّل أبسط صيغة للكتلة الحيوية النباتية التي يتألف معظمها من الكربوهدرات ومواد ذات صلة بها.



$$\{CH_2O\} + O_2 \rightleftarrows CO_2 + H_2O \qquad (9.8)$$

وتُعتبر مناطق معينة من المحيطات مصادر هامة أيضاً لإطلاق ثاني أكسيد الكربون إلى الجو. ففي مناطق خطوط العرض المتوسطة في المحيط الهادئ على وجه الخصوص، تؤدي تيارات الماء الصاعدة الغنية بثاني أكسيد الكربون إلى تحرير مقادير كبيرة من ذلك الغاز.

وثمة أيضاً سيرورات أرضية تعمل عمل مصارف طبيعية لثاني أكسيد الكربون. والتركيب الضوئي هو واحد منها، ويحصل عندما تنمو النباتات وبعض المتعضيات المكروية على اليابسة وضمن المحيطات والماء العذب. والتفاعل الكلي، الذي يُعتبر ملخَّصاً لمجموعة خطوات شديدة التعقيد، يُحكَم أيضاً بالمعادلة 9.8، لكن بقراءتها هذه المرة من اليمين إلى اليسار. يمكن أن ترى الآن أن تركيب وتفكُّك المادة العضوية يمثِّلان دورة يُستهلك فيها ثاني أكسيد الكربون (في المصرف) ويتحرَّر (من المصدر). ومن آليات الاستهلاك الأخرى الانحلال في ماء البحر حيث يدور حينئذ ضمن تيارات المحيطات الكبرى. والمصرف النهائي للكربونات المنحلة هو توضُّعها على شكل حجر كلسي $CaCO_3$ لتكوين جزء من المادة المترسبة.

إضافة إلى المصادر والمصارف الطبيعية، تؤثِّر الأنشطة البشرية تأثيراً كبيراً في دورة الكربون في الكرة الأرضية، وقد انعكس ذلك في كثير من التقارير الإخبارية والإعلامية الحافلة بأخبار إسهامات الأنشطة البشرية في تكوين ثاني أكسيد الكربون. تتضمن مصادر ثاني أكسيد الكربون الجوي هذه الكربون المتحرِّر من احتراق الوقود الأحفوري ومن قصّ الغابات وحرقها. إن حرق الأشجار النامية يلغي أيضاً إسهاماتها المستقبلية في إزالة ثاني أكسيد الكربون من الجو بواسطة التركيب الضوئي.

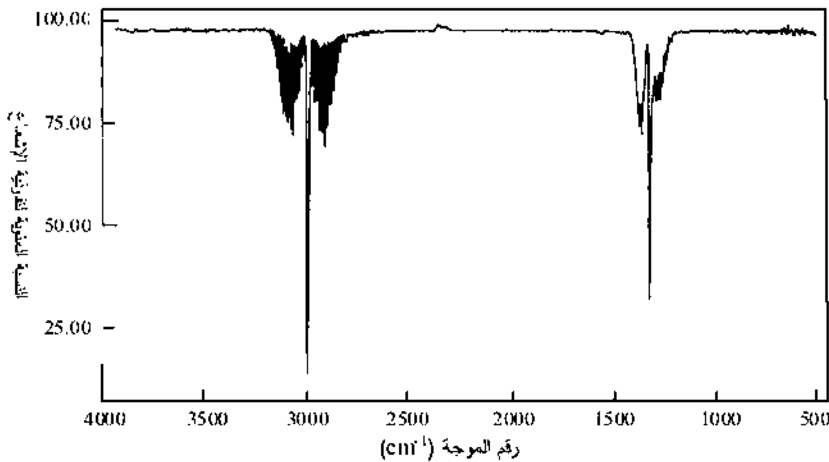
تُقدَّر كمية الكربون الموجودة في ثاني أكسيد الكربون الجوي المتحرر من الأنشطة البشرية بـــ 7.9 Gt (كربون) سنوياً. وتأتي ثلاثة أرباع هذه الكمية من احتراق الوقود الأحفوري، ويأتي الباقي من تغيير استعمال الأراضي، خاصة في المناطق المدارية. وينحل نحو 2.3 Gt (كربون) من تلك الكمية في المحيطات، ويُستهلك مقدار مماثل في نمو النباتات. وتبقى الـــ 3.3 Gt المتبقية في الغلاف الجوي. وبرغم أن العلاقات المعقدة بين المصادر والمصارف ليست مفهومة إلا جزئياً، إلا أن النتيجة النهائية

لجميع السيرورات التي تتضمن ثاني أكسيد الكربون تتمثَّل بزيادة سنوية ثابتة تساوي نحو 1.5 ppmv (نحو 0.5% من تركيزه في عام 2004 المساوي 378 ppmv) في الغلاف الجوي. ويُقدَّر مفعول الاحتباس الحراري الحالي الناجم عن ثاني أكسيد الكربون بنحو $50\,\mathrm{W\,m^{-2}}$.

يُعدُّ الماء وثاني أكسيد الكربون أهم غازين من غازات الاحتباس الحراري. فهما يمتصان معاً معظم الإشعاع الموجود في منطقة الأشعة تحت الحمراء الحرارية فوق $1300\,\mathrm{cm^{-1}}$ (تحت $7.7\,\mu\mathrm{m}$) وتحت $770\,\mathrm{cm^{-1}}$ (فوق $13\,\mu\mathrm{m}$). وتبقى المنطقة بين $7.7\,\mu\mathrm{m}$ و $13\,\mu\mathrm{m}$ نافذة تهرب عبرها الطاقة الحرارية إلى الفضاء. إلا أن ثمة غازات أخرى تمتص الإشعاع في تلك النافذة مؤدية إلى إغلاقها جزئياً. ويمكن لغازات الاحتباس الحراري تلك أن تؤثِّر كثيراً في الإبقاء على الحرارة في غلاف جوي الأرض.

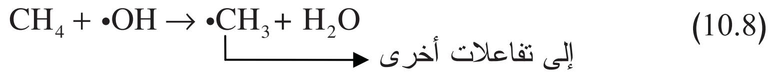
الميثان (Methane)

استناداً إلى قياسات أُجريت في نصفي الكرة الأرضية الجنوبي والشمالي، يساوي تركيزا الميثان الحاليان (عام 2003) في التروبوسفير 1.78 ppmv و 1.84 ppmv. ويساوي عمر الميثان في التروبوسفير 12 عاماً. وهو يمتص الإشعاع في المجالين من 3300 حتى $2800\,\mathrm{cm^{-1}}$ (من 3.0 حتى $3.6\,\mu\mathrm{m}$) ومن 1400 حتى $1200\,\mathrm{cm^{-1}}$ (من 7.1 حتى $8.3\,\mu\mathrm{m}$)، اللذين يقعان في النافذة المذكورة آنفاً (الشكل 9.8).



يتكوَّن الميثان عندما توجد مادة عضوية في بيئة يابسة أو مائية شديدة الإرجاع وفقيرة بالأكسجين (الفصل الخامس عشر). على سبيل المثال، يتحرَّر الميثان من الأراضي المشبعة التي تشمل تلك الطبيعية والصنعية وحقول الأرز. ويزداد المقدار المتحررِّ مع ازدياد درجة الحرارة، ويعتمد على نوع النبات والتربة. ويتكوَّن الميثان أيضاً في أثناء استخراج ونقل الوقود الأحفوري واحتراقه غير الكامل. وثمة مصدر رئيسي ثالث للميثان هو فضلات الحيوانات المجترة (البقر والغنم والماعز) والنمل الأبيض. وقد كانت ثمة ادعاءات أحياناً بأن الميثان يتحرَّر غالبا في البلدان الفقيرة الموجودة في المناطق المدارية حيث تكثر الحيوانات المجترة والنمل الأبيض وتنتشر زراعة الأرز. إلا أن تقديرات حديثة[4] تُري أن تلك المصادر تُنتِج مجتمعة نحو 30–40% من الميثان المتحررِّ فقط. وثمة مصادر أخرى في المناطق غير المدارية، منها انبعاثات من مِكبَّات الفضلات ومن احتراق الوقود الأحفوري، موجودة بوفرة كبيرة في المجتمعات المتقدمة صناعياً. ومن اللافت أن معدَّل تزايد مستويات الميثان في الغلاف الجوي كانت نحو 20 ppbv سنوياً حتى عام 1998، ثم انخفضت منذئذ حتى نحو 8 ppbv سنويا. وقد عُزِي ذلك إلى تحسُّن صيانة آبار وأنابيب الغاز في روسيا والدول المجاورة لها.

أما المصرف الرئيسي للميثان فهو تفكُّكه بالأكسدة بواسطة جذر الهدروكسيل في التربوسفير وفقا لما رأيناه في الفصل الثاني:



$$CH_4 + \bullet OH \rightarrow \bullet CH_3 + H_2O \qquad (10.8)$$

ويُزال مقدار أصغر من الميثان من هواء التروبوسفير حينما يُستهلك بالتغلغل في التربة والتسرُّب إلى الستراتوسفير.

ويعتمد مدى تلك الأكسدة على توفر جذر الهدروكسيل، وهذا يتحدَّد إلى حد بعيد بتوفُّر أول أكسيد الكربون الذي يتفاعل أيضاً مع جذر الهدروكسيل. إن انبعاثات أول أكسيد الكربون شديدة في البلدان الصناعية، ولذا يتراكم مزيد من الميثان في الجو بسبب الاستعمال المفرط للوقود الأحفوري وما يتبعه من تحرُّر لأول أكسيد الكربون.

---

[4] *CO_2/Climate Report* (Ontario, Canadian Climate Centre, Atmosphere Environment Service, Downsview, 1998), Issue 98-1.

ومن دواعي القلق الشديد حصول تغذية راجعة موجبة تُطلق كميات كبيرة من الميثان في الغلاف الجوي. فمن المعروف أن احتياطيات كبيرة من الهدرات القفصية clathrate hydrate التي من قبيل $CH_4 \cdot 6H_2O$ مأسورة في بلورات الجليد في رواسب القطب الشمالي وتربته تحت القشرة الجليدية. ويمكن لتلك الكميات أن تصل إلى ما يكافئ 10^{17} kg أو أكثر من الكربون، أي أكثر كثيراً من محتوى الغلاف الجوي الحالي من الكربون (الذي يساوي نحو 10^{15} kg). وقد يُساعد مناخ أدفأ قليلاً على تحرير جزء كبير من مواد الهدروكربون تلك مؤدياً إلى مفاقمة الاحترار الجوي كثيراً.

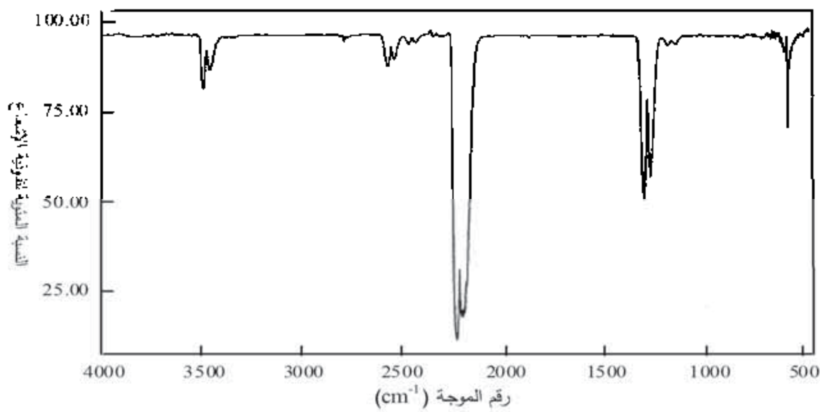
حالياً، يُسهم الميثان في الاحتباس الحراري بـــ $1.7\,W\,m^{-2}$.

الأوزون (Ozone)

يمتص الأوزون طيف الأشعة تحت الحمراء فيما بين 1100 و $1000\ cm^{-1}$ (فيما بين 9 و $10\ \mu m$)، ولذا يُعتبر غاز احتباس حراري ذا كفاءة عالية. لقد أدَّى الإنتاج الكبير لأكاسيد النتروجين بواسطة حرائق الغابات والأراضي العشبية إلى ازدياد التراكيز الصافية للأوزون المنخفض الارتفاع (السيئ) بنحو 1.6% سنوياً في نصف الكرة الأرضية الشمالي. ويُسهم انخفاض تراكيز الأوزون في الستراتوسفير، الذي يسمح بوصول مزيد من الأشعة فوق البنفسجية إلى الأرض، في الاحتباس الحراري أيضاً. تتصف نسَب مزج الأوزون بالتغيُّر الشديد زمنياً ومكانياً، وقد رأينا ذلك في أثناء مناقشة جودة الهواء في المدن، وتُقدَّر نسبة مزجه الوسطى في الغلاف الجوي كله بنحو 34 ppbv. أما إسهام الأوزون الكلي في الاحتباس الحراري فيساوي تقريبا $1.3\,W\,m^{-2}$.

أكسيد النتروز (Nitrous oxide)

يبلغ امتصاص أكسيد النتروز للأشعة تحت الحمراء عدة ذُرى فوق $2000\ cm^{-1}$ (تحت $5\,\mu m$) ويُبدي ذروة كبيرة في نافذة الأشعة تحت الحمراء بين 1350 و 1150 cm^{-1} (بين 7.4 و $8.7\ \mu m$) (الشكل 10.8). وقد بلغ تركيز أكسيد النتروز في عام 2002 318 ppbv، وهو في تزايد بمعدل 0.3% سنوياً.



الشكل 10.8: امتصاص أكسيد النتروز لطيف الأشعة تحت الحمراء. العلاقة بين رقم الموجة وطولها هي: رقم الموجة (مقدَّرا بـــ cm^{-1}) يساوي 10000 ÷ طول الموجة (مقدَّراً بـــ μm). اقتُبس الشكل من:

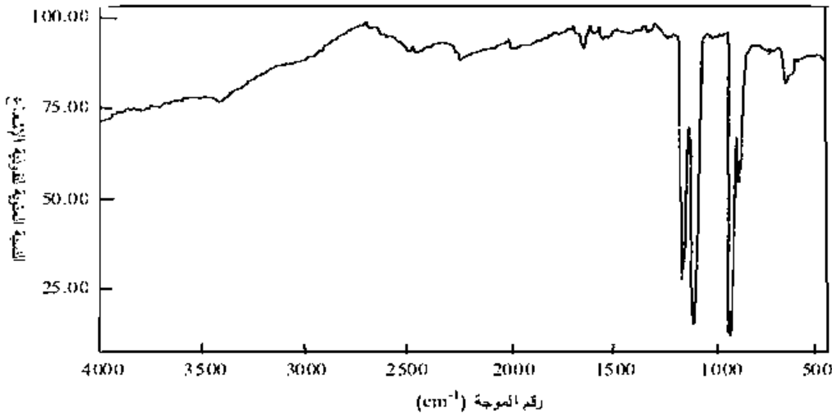
© BIO-RAD Laboratories, Sadtler Division, 2000.

يتحرَّر بعض أكسيد النتروز من سيرورات صناعية من قبيل سيرورتي إنتاج حمض الأديبيك adipic acid وحمض النتريك. إلا أن مصادره الرئيسية فهي إزالة النترتة (denitrification) في التربة والبحيرات والمحيطات. إزالة النترتة مصطلح يصف مجموعة من التفاعلات المكروية التي تحوّل النترات إلى أكسيد نتروجيني وأجناس نتروجينية أخرى، وسوف نناقش ذلك في الفصل الخامس عشر. ومع أن إزالة النترتة هي عادة سيرورة طبيعية، فإنه يمكن أن تتعزَّز بالأنشطة البشرية. فمع الاستعمال المتزايد للأسمدة النتروجينية (الآزوتية)، ومنها روث الحيوانات، تتعزَّز طبقة النترات اللازمة لإزالة النترتة مؤدية إلى تكوين مزيد من أكسيد النتروز. ويكون أيضاً مقدار أكسيد النتروز المتحرِّر من التربة أكبر لأن درجة الحرارة ورطوبة التربة أعلى، ولأن يكون الأكسجين يكون قد نضب. وتحصل انبعاثات أكسيد نتروز أخرى من مِكبّات نفايات المدن، ومن مصبات مجاري الصرف الصحي في التجمعات المائية الكبيرة. ويؤدي تدفق هذه المواد وغيرها من المواد العضوية إلى انبعاثه من المحيطات، خاصة في المناطق الساحلية وعند مصبات الأنهار في البحار. لا يوجد مصرف هام في التروبوسفير لهذا الغاز، ولذا فهو يختفي بالتسرُّب البطيء إلى الستراتوسفير حيث يخضع إلى تفكُّك ضوئي وفقاً للمبيَّن في الفصل الثالث. لذا يُقدَّر عمره المديد في التروبوسفير بنحو 120 عاماً. وهو يتصف بنفس مفعول الأوزون في الاحتباس الحراري.

مركَّبات كربون الفلور المكلورة والغازات الهالوجينية الأخرى

(Chlorinated fluoro carbons (CFCS) and others halogenated gases)

إضافة إلى دور مركَّبات كربون الفلور المكلوَرة chlorinated fluorocarbons CFCs في تحفيز تفكُّك أوزون الستراتوسفير، ثمة دور هام لها أيضاً في الاحتباس الحراري. فهي تمتص الأشعة في المجال من $1250\ cm^{-1}$ حتى $830\ cm^{-1}$ (من 8 حتى 12µm)، إلا أن لكل مركَّب منها مجالات امتصاص معينة في تلك النافذة الهامة. مثلا، يتصف ميثان ثنائي الكلور ثنائي الفلور (dichlorodifluoromethane CFC-12) بذُرى امتصاص شديد جدا عند $1050\ cm^{-1}$ (9.5µm) و $900\ cm^{-1}$ (11.1µm) (الشكل 11.8). وتُخمَّد مواد كربون فلور كلور الماء hydrochlorofluorocarbons HCFCs المطوَّرة حديثاً الإشعاع أيضاً في نفس المجال، إلا أن مدة مكوثها في التربوسفير أقصر كثيراً من تلك التي للــ CFCs. وإجمالاً، يساوي التركيز الحالي لجميع الــ CFCs والــ HCFCs معا نحو 1-2 ppbv، وكان قد تزايد سنوياً بمعدَّل يساوي 5% تقريباً حتى إعلان بروتوكول مونتريال. ثم تناقص معدَّل تزايد الــ CFCs بأكثر من مرتين في العقد السابق، أما تركيز الــ HCFCs فيتزايد بمعدَّل أعلى كثيراً.



الشكل 11.8: امتصاص الــ CFC-12 لطيف الأشعة تحت الحمراء. العلاقة بين رقم الموجة وطولها هي: رقم الموجة (مقدَّراً بــ cm^{-1}) يساوي 10000 ÷ طول الموجة (مقدَّرا بــ µm). اقتُبس الشكل من:

© BIO-RAD Laboratories, Sadtler Division, 2000.

وبرزت أخيراً ثلاثة غازات تامة الفلورة من منشأ صناعي قد تكون على درجة من الأهمية في الإسهام في الاحتباس الحراري. وهي موجودة بمقادير ضئيلة الأثر، إلا أن أعمارها تبلغ آلاف أو عشرات آلاف السنين. يتكوَّن الميثان رباعي الفلور tetrafluoromethane (CF_4) والإيثان سداسي الفلور(C_2F_6) hexafluoroethane في أثناء التحليل الكهربائي للألومينا (AL_2O_3) في الكريوليت (cryolite (Na_3AlF_6)) عند قطبين من الكربون، وتُقدَّر كمية ما يتحرَّر من هذين الغازين بنحو 0.77 و0.1 كيلو غرام لكل طن من الألمنيوم المُنتَج. ويساوي تركيزهما معاً في الغلاف الجوي نحو 0.08 ppbv. أما الغاز الثالث فهو سداسي فلور الكبريت sulfur hexafluoride (SF_6) الذي ليس له مصدر طبيعي، وإنما يتكوَّن في أثناء إنتاج المغنيزيوم. يتزايد تركيزه سداسي فلور الكبريت في الغلاف الجوي بمعدَّل سريع يبلغ نحو 5% سنوياً. ونظراً إلى العمر المديد جداً لتلك المركَّبات المُفلْوَرة في الجو، ليس ثمة من وسيلة عملية لتقليص مقاديرها ضمن أي مدة معقولة.

المعلَّقات (الرذاذات) الجوية (Aerosols)

تُعتبر الغيوم أهم المعلَّقات (الرذاذات) الجوية من حيث عكسها وامتصاصها للأشعة الواردة إلى الأرض والمنبعثة منها. إن مفاعيل التبريد في النهارات الدافئة، ومفاعيل التدفئة في الليالي الباردة، التي تتصف بها الغيوم ظاهرة مألوفة لنا جميعاً. وتُضيف المعلَّقات (الرذاذات) الأخرى أيضاً مزيداً من التعقيد في موازنة طاقة الغلاف الجوي. وعلى وجه الخصوص، أصبحت كبريتات الأمونيوم والمعلَّقات الصلبة الأخرى القائمة على الكبريتات ذات أهمية متزايدة. تأتي معلَّقات الكبريتات من كبريتيد المحيطات الطبيعي، وأهمها كبريتيد ثنائي الميثيل، ومن أنشطة بشرية تعطي ثاني أكسيد الكبريت. وفي نصف الكرة الأرضية الشمالي، ينجم نحو 90% منها عن الأنشطة البشرية، في حين أن معظمها ذو منشأ طبيعي في نصف الكرة الأرضية الجنوبي. وإلى جانب دور الكبريتات المباشر في بعثرة الأشعة الشمسية الواردة القصيرة الموجة، فإن وجودها ضمن المعلَّقات يؤثِّر أيضاً في سيرورات تكوُّن الغيوم. إن النتيجة النهائية لتلك السيرورات المباشرة وغير المباشرة معقدة وتتغيَّر من منطقة إلى أخرى، إلا أن معلَّقات الكبريتات

تُسهم إجمالاً في احتجاز القدرة الإشعاعية السالبة في الغلاف الجوي، ولذا تُعتبر أداة لتبريده. ووفقاً لما أشرنا إليه سابقاً، تُسهم جسيْمات الكبريتات التي تنطلق من البراكين من حين إلى آخر إلى طبقة الستراتوفور في تبريد طبقة التروبوسفير أيضاً.

وتأتي بعض المعلَّقات من احتراق الكتلة الحيوية الذي يُطلِق في الجو دخاناً وسخاماً دقيقين، على شكل فحم أسود غالباً. أما مقاديرها فتتغيَّر من مكان إلى آخر، ومن سنة إلى أخرى. وقد شهدت السنوات الأخيرة، خاصة السنتين 1997 و1998 حوادث متكررة لحرق كتلة حيوية على نطاق واسع في بلدان مثل ماليزيا وإندونيسيا، وفي جزء من أمريكا الشمالية أيضاً. وقد تكون القيمة العالية لدرجة الحرارة العالمية الوسطى في هاتين السنتين قد أسهمت في جفاف مناطق الغابات وزادت من فرص نشوب الحرائق وانتشارها. أما في السنوات الأخيرة، فتوجد أيضاً دلائل واضحة على انخفاض الانبعاثات الصناعية من أوروبا وروسيا، لكن على ما يبدو، تعوِّض الانبعاثات المتزايدة في بلدان في الجنوب عن ذلك الانخفاض.

وخلافاً للمعلَّقات المائية المؤسسة على الكبريتات، تعزِّز الجسيْمات الغامقة اللون احتجاز القدرة الإشعاعية الموجبة الناجمة عن الاحتباس الحراري. ففي بعض أجزاء جنوب شرق آسيا، يُقلِّص الاحترار المحلي غطاء الغيوم في النهار، معزِّزاً بذلك مفاعيل التسخين. تنجم المعلَّقات ذات المنشأ الصناعي عن الاحتراق أيضاً، وهي توجد عادة في الأجزاء المنخفضة من التربوسفير (عند ارتفاعات تقل عن 2km). ونظراً إلى سهولة كنسها بواسطة المتساقطات، فإن مدة مكوثها في الغلاف الجوي قصيرة، ولا تزيد على بضعة أيام، ولذا فإن إسهامها في الاحتباس الحراري يبقى محلياً وقصير الأجل.

النقطة الرئيسية 3.8 يمتص الماء وثاني أكسيد الكربون مقداراً كبيراً من الأشعة تحت الحمراء، ويمكن أن يُسهما في زيادة سخونة مناخ الأرض مقارنة بحالة عدم وجودهما. وتمتص غازات أخرى ضئيلة الأثر، ومنها الميثان والأوزون وأكسيد النتروز ومركَّبات الكربون المُكلْوَرة، الأشعة تحت الحمراء أيضاً، خاصة في منطقة "النافذة". تُسمى تلك الغازات جميعاً بغازات الاحتباس الحراري، وكل من المعلَّقات الطبيعية والصنعية تُسهم في زيادة ذلك المفعول.

4.8 الأهمية النسبية لتغيُّرات تراكيز غازات الاحتباس الحراري

(Relative importance of the changes in greenhouse gas concentration)

إن جميع الأجناس المذكورة آنفاً تُخمِّد، بتراكيز الجوية الحالية، الأشعة تحت الحمراء. ويُسمى امتصاص الأشعة تحت الحمراء هذا في أدبيات كيمياء الجو باحتجاز الأشعة الذي عُرِّف في الجدول 4.8. ثمة ثلاثة عوامل على الأقل ذات صلة بتحديد الأهمية النسبية لزيادة تركيز غاز معين في الغلاف الجوي من حيث مقدرته على الإسهام في احتجاز الأشعة، ومن ثَمَّ في الاحتباس الحراري.

- التركيز الحالي للجنس في الغلاف الجوي: يمكن أن يكون لزيادة تراكيز الغازات الضئيلة الأثر في الغلاف الجوي مفعولاً كبيراً في احتجاز الأشعة. من ناحية أخرى، إذا كانت ثمة تراكيز عالية لأجناس محددة تؤدي إلى امتصاص تام، من حيث المبدأ، لأشعة حمراء ذات أطوال موجات معينة فعلاً، فإن زيادة مقادير تلك الأجناس يمكن أن تزيد امتصاص الأشعة عند الأطراف الخارجية لنوافذ الامتصاص فقط. لذا يكون مفعولها في احتجاز الأشعة محدوداً.

- طول موجة الأشعة التي تمتصها جزيئات الغاز: إذا كان جنس معين يمتص الأشعة تحت الحمراء في مجال يحصل فيه امتصاص تام تقريباً بواسطة أجناس أخرى، كان مفعول زيادة تركيز ذلك الجنس في الاحتباس الحراري صغيراً. من ناحية أخرى، ثمة إمكانية كبيرة جداً لاحتفاظ الأجناس التي تمتص الإشعاع في منطقة "النافذة" بالسخونة بالقرب من سطح الأرض.

- مقدرة الجزيء على الامتصاص (الامتصاصية): سوف يكون للزيادة الصغيرة في تركيز جنس شديد الامتصاص مفعولاً أكبر من مفعول جنس له نفس التركيز مع مقدرة محدودة على امتصاص الأشعة تحت الحمراء.

الجدول 4.8 خواص الغازات التي تسبب الاحتباس الحراري

الغاز	مدة المكوث في الغلاف الجوي (سنة)(*)	احتجاز الأشعة الآني النسبي	دليل الاحتباس الحراري (GWP)(***)
CO_2	200–50(**)	1	1
CH_4	12	43	23
N_2O	115	250	296
CFC-11	45	15000	4600
CFC-12	102	19000	10600
HCFC-22	12	13000	1700
CCl_4	35		1800
C_2F_6	10000		11900
SF_6	3200		22200

(*) معظم قيم مدة المكوث في الغلاف الجوي مقتبسة من المرجع 1 (مراجع للاستزادة في نهاية الفصل).

(**) قيم مدة مكوث ثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي شديدة الاختلاف، وتنجم الفوارق عن طريقة قياس انحلال الغاز في المحيطات، خاصة فيما يتعلق بكون طبقة الماء السطحية أو المحيط برمّته هو الذي استُعمل في الحساب.

(***) حُصِّلت قيم دليل الاحتباس الحراري (global warming potential GWP) على مدى مدة 100 سنة، وهي قيم ناجمة عن المفاعيل المباشرة. والتأثيرات المتبادلة بين الـ CFCs والأوزون في التربوسفير من الستراتوسفير يمكن أن تقلِّص مقدار الإشعاع في التربوسفير، مؤدية إلى مفعول تبريدي. لذا تنخفض قيم دليل الاحتباس الحراري بما يتوافق مع ذلك. القيم مقتبسة من:

T. J. Blasing and S. Jones, *Current Greenhouse Gas Concentrations*, <http://adiac.esd.ornl.gov/pns/current_ghg.html> (February 2004).

تخص العوامل الثلاثة المذكورة آنفاً المفاعيل المباشرة الناجمة عن الزيادة التراكمية في مقدار الغاز الموجود في الجو. ولتقدير المفاعيل البعيدة المدى، يجب أخذ مدة مكوث الغاز في الغلاف الجوي في الحسبان بوصفها عاملاً إضافياً.

وبغية تحديد مقدار الإسهام النسبي لغازات الاحتباس الحراري المختلفة في احتجاز الأشعة، كان من الضروري الأخذ في الحسبان للعوامل المختلفة السابقة وتضمينها في دليل واحد. وفي الواقع، ثمة دليلان من هذا القبيل معرَّفان ومستعملان على نطاق واسع.

الدليل **الأول** هو دليل احتجاز الأشعة الآني النسبي relative instantaneous radiative forcing index (RIRF). وفقاً لما يوحي به الاسم، تُعبِّر قيمة هذا الدليل عن مقدرة كمية الغاز المضافة إلى الغلاف الجوي على زيادة امتصاص الأشعة تحت الحمراء. حُدِّدت قيمة الــ RIRF لغاز ثاني أكسيد الكربون اعتباطياً بــ 1، ونُسبت القيم الخاصة بالغازات الأخرى إلى هذه القيمة. على سبيل المثال، تعود قيمة هذ الدليل الخاصة بالــ CFCs، والتي تزيد بأكثر من أربعة مراتب كِبَر على تلك التي لثاني أكسيد الكربون، إلى مقدرة تلك المركَّبات على امتصاص الأشعة تحت الحمراء بقوة في جزء النافذة المفتوحة من طيفها، وهي المنطقة التي يمتصها فيها الماء وثاني أكسيد الكربون. وهذا ما يفسر سبب ازدياد امتصاص الأشعة تحت الحمراء ازدياداً كبيراً حين زيادة الــ CFCs إلى الغلاف الجوي مقارنةً بزيادة من ثاني أكسيد الكربون لها نفس الكتلة.

والدليل **الآخر** يحتسب الإسهام في الاحتباس الحراري ضمن مدة أطول، وذلك بأخذ مدة مكوث كل جنس في الغلاف الجوي في الحسبان. ولفعل ذلك، طوَّر[5] لاشوف Lashof وأهوجا Ahuja دليلا للاحتباس الحراري global warming potential GWP يصلح لكل الغازات:

$$\text{GWP} = \frac{\int_0^t a_\text{i}(t)\,c_\text{i}(t)\,dt}{\int_0^t a_\text{C}(t)\,c_\text{C}(t)\,dt} \qquad (11.8)$$

$a_\text{i}(t)$ هو احتجاز الأشعة الآني الناجم عن زيادة تركيز الغاز i بمقدار وحدة واحدة (تكافئ النسبة a_i/a_C قيمة دليل احتجاز الأشعة الآني النسبي)، و $c_\text{i}(t)$ هو الجزء من الغاز i المتبقي عند اللحظة t، ويمثِّل حدَّا التكامل 0 و t بداية ونهاية المدة التي تحصل المكاملة ضمنها. والقيم النظيرة لتلك القيم، المذيَّلة بــ C في المقام، تخص ثاني أكسيد الكربون.

[5] D. A. Lashof and D. R. Ahuja, "Relative Contributions of Greenhouse Gas Emissions to Global Warming," *Nature*, vol. 344 (1990), pp. 529-531.

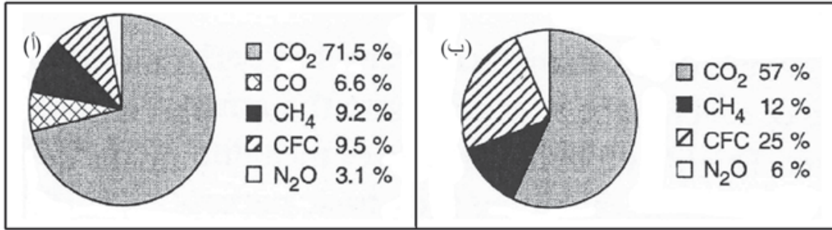
وفقاً لهذا التعريف، يعبِّر دليل الاحتباس الحراري عن الإسهام الطويل الأجل لأي غاز في الاحتباس الحراري مقارنة بذاك الخاص بثاني أكسيد الكربون. يمكن اختيار أي مدة للمكاملة، إلا أن العُرف الشائع يقول بحساب دليل الاحتباس الحراري على مدى 100 سنة. وفيما يخص ثاني أكسيد الكربون، يتساوى بسط ومقام الطرف الأيمن من المعادلة ليعطيا قيمة تساوي الواحد. أما قيم دليل الاحتباس الحراري للغازات الأخرى فتقع ضمن عشرات الآلاف الدنيا (الجدول 4.8). ويمكن أن نرى من الجدول أيضاً، على سبيل المثال، أن إضافة مقدار معين من أكسيد النتروز إلى الغلاف الجوي تُسهم في الاحتباس الحراري على مدى 100 سنة بنحو 300 مرة مما تُسهم به إضافة مماثلة من ثاني أكسيد الكربون.

وبالعودة إلى المبادئ الثلاثة المذكورة آنفاً، تعتمد قيمة a_i على تركيز الغاز (مثلاً، سوف يكون لزيادة تركيز ثاني أكسيد الكربون من 378 إلى 388 ppmv تأثير أكبر من تأثير زيادته من 450 إلى 460 ppmv). وتعتمد قيمة a_i أيضاً على امتصاصية الجزيء وعلى طول موجة الأشعة التي تُمتص. وعلى وجه الخصوص، تُسهم الغازات، التي تمتص أشعة تقع أطوال موجاتها ضمن نافذة تشمل جزءاً كبيراً من مجال التردد وأطوال الموجات الذي يمتد من 1250 حتى $830\ cm^{-1}$ (من 8 حتى 12 µm)، إسهاماً كبيراً في زيادة احتجاز الأشعة.

ويعتمد المتغيِّر c_i على مدة مكوث الغاز في الغلاف الجوي، ويمكن حسابه إذا كانت معدلات السيرورات التي تؤدي إلى اختفاء أو تدمير الغاز معروفة. ونظراً إلى أن دليل الاحتباس الحراري يأخذ في الحسبان مدة المكوث في الغلاف الجوي، يكون للغازات التي تتبدد من الغلاف الجوي سريعاً مفعولاً طويل الأجل أصغر من ذاك الذي تتصف به الغازات ذات مدة المكوث الطويلة. على سبيل المثال، قيمتا احتجاز الأشعة الآني النسبي RIRF الخاصتان بـــ CFC-11 و HCFC-22 متماثلتان، أما دليل الاحتباس الحراري للـــ CFC-11 فهو أكبر بثلاث مرات تقريباً من تلك التي للـــ HCFC-22، وذلك نتيجة لمكوث المركَّب الأول في الغلاف الجوي مدة أطول.

يُري الجزء الأيسر من الشكل 12.8 الإسهامات النسبية للغازات الموجودة في الغلاف الجوي في عام 1985 في دليل الاحتباس الحراري، ويُري الجزء الأيمن مخططاً مشابهاً لإسهاماتها النسبية على مدى ثمانينيات القرن العشرين. ويتضح من الشكل أن

الإسهام الطويل الأجل للمركَّبات المديدة البقاء في الغلاف الجوي، ومنها الــ CFCs، يمثِّل سمة فارقة مميزة للمخططين.



الشكل 12.8: الإسهامات النسبية للغازات في دليل الاحتباس الحراري: (أ) في عام 1985، و(ب) على مدى ثمانينيات القرن العشرين. اقتُبس الشكل من:

D. A. Lashof and D. R. Ahuja, "Relative Contributions of Greenhouse Gas Emissions to Global Warming," *Nature*, vol. 344 (1990), pp. 529-531.

ومع أنّ فيزياء وكيمياء مفعول الاحتباس الحراري مفهومتان جيداً نسبياً، فإن ثمة صعوبة كبيرة في التنبؤ بالمفاعيل المناخية التي سوف تنجم عن زيادة تراكيز غازات الاحتباس الحراري، وليس ثمة من شك في أن التراكيز سوف تستمر بالتزايد. وتنجم تلك الصعوبات عن التأثيرات المتبادلة المعقدة بين السيرورات البيئية المختلفة والتغذيات الراجعة الموجبة والسالبة الحاصلة. على سبيل المثال، ماذا يحصل لثاني أكسيد الكربون الإضافي الذي ينطلق كل سنة إلى الغلاف الجوي؟ لقد أشرنا إلى أن ثمة عدة مصارف معروفة تماماً لهذا الغاز، وأهمها هي المحيطات التي تمثِّل الخزان الرئيسي له. إلا أن التقديرات الكمية التي تعبِّر عن تقسيم ثاني أكسيد الكربون في الماء، وأنماط دورانه في المحيطات، والسيرورات الكيميائية الأرضية والحيوية التي تستهلك وتُحرِّر الأجناس الكربونية المختلفة، تتطلب جميعاً مزيداً من المعرفة التفصيلية مقارنة بما هو متوفر لنا اليوم. وتتفاقم المسألة حين الأخذ في الحسبان للسيرورات الحيوية المكروية أو الكبيرة التي تحصل على اليابسة ذات التعقيد المماثل، وللتأثيرات المتبادلة فيما بينها. وقد كُرِّست جهود بحث كثيرة حالياً لنمذجة مصير غازات الاحتباس الحراري. ومن الجدير بالذكر أن تقرير عام 2001 للهيئة الدولية لتغيُّرات المناخ[6] (Intergovernmental Panel on Climate Change)، وهو وثيقة راجعها أكثر من 1500 عالم في العالم، ينص بوضوح

[6] Intergovernmental Panel on Climate Change, *Climate Change 2001: The Third Assessment Report* (Cambridge, MA: Cambridge University Press, 2001).

على أن احتراراً في الجو يحصل الآن، وأن ذلك يعود إلى حرق الوقود الأحفوري في المقام الأول. وليس ثمة من متسع في هذا الكتاب إلى لمزيد من المناقشة لهذه المسائل الهامة.

النقطة الرئيسية 4.8 تتزايد تراكيز جميع غازات الاحتباس الحراري في التربوسفير (عدا تركيز بخار الماء). وتعتمد درجة تأثير ذلك التزايد في المناخ الأرضي على حجمه وعلى آليات التغذية الراجعة الموجبة والسالبة الناجمة عن التغيُّرات الكيميائية.

5.8 مصادر الطاقة (Energy resources)

تنشأ غازات الاحتباس الحراري من مصادر كثيرة، ولعل إنتاج الطاقة واستعمالها هما اللذان يقفان، أكثر من أي شيء آخر، وراء الانبعاث المتزايد لعدد من الغازات في الجو. فحياة الكائنات الحية، ومنها البشر، تعتمد على وجود الطاقة التي توفِّر لها حاجات أساسية من قبيل توفير الغذاء وتأمين الدفء. وهي تغذي أيضاً كثيراً من الصناعة الحديثة، وتمثِّل ركناً أساسياً من جميع أشكال النقل.

وحين التفكير بمصادر الطاقة وأنواعها، فإن أول ما يتبادر إلى الذهن هما الوقود الأحفوري والكهرباء. إلا أن ثمة أنواعاً كثيرة من الطاقة أيضاً، وهي تختلف من طاقة الإنسان والحيوان حتى الطاقة المستمدة من الشمس والماء والاندماج النووي. لكن مهما كان المصدر، فإن سيرورات استخراج وتوليد الطاقة ووضعها في الاستعمال تؤثِّر جميعاً في البيئة الجوية. ووفقاً لما هو جلي من الفصول السابقة، يقترن بعض تلك التأثيرات بتكوين الضباب الدخاني ومكوِّنات المتساقطات الحمضية والمعلَّقات (الرذاذات) الجوية. وسوف نركِّز الاهتمام هنا في مفاعيل مصادر الطاقة المتصلة بانبعاثات غازات الاحتباس الحراري. ويتضمن الجدول 5.8 إحدى طرائق تصنيف أنواع الطاقة.

وحدة الطاقة الأساسية هي الجول joule ($J = N\,m = kg\,m^2\,s^{-2}$)، إلا أنه أصبح من المعتاد استعمال وحدات من قبيل برميل من النفط، أو طن من الفحم، أو كيلو واط ساعي من الكهرباء للتعبير عن نوع الطاقة موضوع الاهتمام. ويتضمن الجدول 6.8

المكافئات الجولية لوحدات طاقة مختلفة تُصادفنا من وقت إلى آخر. أما في هذا الكتاب، فالجول هو المعتمَد.

يُستخرج بعض أنواع مصادر الطاقة، ومنها الوقود الأحفوري، من رواسب مخزونة في باطن الأرض، وهي طاقة غير متجدِّدة. وثمة مصادر أخرى للطاقة، ومنها أنواع الكتلة الحيوية المختلفة، تتصف بإمكان التعويض عنها وتوفيرها إلى الأبد من حيث المبدأ. إلا أن ثمة تكاليف (ومن ضمنها تكلفة الطاقة) ضرورية للحفاظ على تجدُّد تلك المصادر. فعلى سبيل المثال، للحفاظ على استمرار إنتاج مزرعة للأشجار بوصفها مزرعة للطاقة، ثمة حاجة إلى فِلاحة وتسميد. وكل من هذين الدخلَيْن ينطوي على مكوِّن كبير للطاقة. سوف ننظر في هذه المسائل المتصلة بمصادر الطاقة المتجدِّدة وغيرها في مقاطع لاحقة.

الجدول 5.8 مصادر الطاقة المفيدة

المصادر الأولية	
الطاقة الشمسية	تُستعمل مباشرة أو تُحوَّل إلى كهرباء بواسطة الخلايا الكهرضوئية. وهي أيضاً القوة المحركة لدورة الماء، ومصدر الطاقة الأصلي الذي كوَّن الوقود الأحفوري، وسبب هبوب الرياح وتكوُّن الأمواج (بواسطة فروق درجة الحرارة).
الطاقة القمرية	تسبِّب المد والجزر الذي يمكن أن يُحوَّل إلى صيغ مفيدة إحداها هي الكهرباء.
الطاقة الأرضية، والطاقة الحرارية الأرضية، والطاقة النووية	وهي الطاقة المتأصلة في بنية وتركيب الأرض، وتتضمن الطاقة النووية والطاقة الحرارية الأرضية. يمكن استعمال هذه الطاقة في التدفئة، أو يمكن تحويلها إلى طاقة ميكانيكية أو كهربائية.
الطاقة المشتقة	
الوقود الأحفوري	يشتمل على الفحم الحجري والنفط والغاز الطبيعي الذي يأتي من مصادر مختلفة. تُستعمل مصادر الطاقة هذه وقوداً للمحركات والتدفئة وتوليد الكهرباء.
الكتلة الحيوية	تشتمل على الخشب والقش وروث الحيوانات وقصب السكر والذرة والفضلات القابلة للاحتراق وغيرها. وتُستعمل وقوداً أو تُحوَّل إلى أنواع أخرى من الوقود أو إلى كهرباء.
طاقة الماء والرياح	

والأمواج	تتولَّد أنواع الطاقة هذه بسبب التسخين الناجم عن مفعول أشعة الشمس في اليابسة والماء، ويمكن استعمالها مباشرة، إلا أنها غالباً ما تُحوَّل إلى كهرباء.
طاقة المد والجزر	يمكن استعمالها لتوليد الكهرباء
الكهرباء	تُشتَق دائماً من مصادر أولية (شمسية، ضوئية) أو من مصادر مُشتقة أخرى (الوقود الأحفوري، الطاقة المائية..إلخ.)

ويساوي مقدار الطاقة الكلي الذي يُستهلك سنوياً في العالم نحو 366 إكسا جول (E هي مختصر لـ exa أي 10^{18}) ($1exajoule = 1EJ = 10^{18} J$)، إلا أن أنماط استهلاك الطاقة التجاري شديد التغيُّر وفقاً للمبين في الجدول 7.8. وتُنتَج الطاقة التجارية بصيغ قابلة للبيع عبر قنوات نظامية، وهي لا تتضمن مصادر الطاقة التي يُنتِجها الأفراد ويستعملونها.

يُسهم كثير من العوامل في التفاوت الهائل في مقدار ما يستهلكه الفرد من الطاقة، بعضها يتعلق بمساحة الدولة وتأثيرها في توفير احتياجات النقل، ويتعلق بعضها الآخر بالمناخ، وخاصة المناخ البارد حيث تمثِّل التدفئة حاجة ماسة. وثمة عوامل أخرى تتعلق بمستوى البلد الصناعي وبطبيعة الصناعة فيه. وقد يكون أكثر العوامل أهمية توقعات السكان بخصوص هذه القضايا جميعاً. ويبدو أن من المؤكَّد أن استهلاك الطاقة سوف يزداد ازدياداً هائلاً في السنوات القادمة، خاصة في آسيا وأفريقيا وجنوب أمريكا حيث ما زال استهلاك الطاقة أقل كثيراً من الوسطي العالمي. وقد كان الازدياد في عامي 2001 و2002 نحو 2.6%، وكان معظم ذلك التزايد في الصين والهند.

الجدول 6.8 وحدات الطاقة ومكافئاتها بالجول(*)

مصدر الطاقة	الوحدة	المختصر	المكافئ بالجول
الغاز الطبيعي	متر مكعب	m^3	3.7×10^7
	قدم مكعب	ft^3	1×10^6
النفط	برميل	bbl	5.8×10^9
	طن	t أو	3.9×10^{10}
		TOE(**)	
زيت رمل القار	برميل	bbl	6.1×10^9
الزيت الحجري	طن	t	4.1×10^{10}

الفحم			
أنثراسيت anthracite	طن	t أو TCE(*)	3.0×10^{10}
بيتوميني bituminous	طن	t أو TCE(*)	3.0×10^{10}
تحت بيتوميني sub-bituminous	طن	t أو TCE(*)	2.0×10^{10}
ليغنيت lignite	طن	t أو TCE(*)	1.5×10^{10}
فحم نباتي	طن	t أو TCE(*)	2.8×10^{10}
كتلة حيوية (وزن جاف)			
عامة	طن	t	1.5×10^{10}
فضلات زراعية متنوعة	طن	t	1.4×10^{10}
روث حيوانات	طن	t	1.7×10^{10}
فضلات متنوعة	طن	t	1.2×10^{10}
خشب	طن	t	1.5×10^{10}
	متر مكعب	m^3	5×10^{9}
	كورد cord	128 ft^3	2×10^{10}
انشطار نووي			
طبيعي	طن	t	8×10^{16}
تحويل كامل الكتلة إلى طاقة ($E = mc^2$)	طن	t	9×10^{19}
كهرباء	كيلو واط ساعي	kWh	3.6×10^{6}
	ترا واط سنوي	TWy	3.2×10^{19}
وحدات عامة	إرغة	erg	1×10^{-7}
	حُريرة	cal	4.18
	وحدة حرارية بريطانية	BTU	1.05×10^{3}
	10^5 BTU	therm	1.05×10^{8}
	10^{15} BTU	quad	1.05×10^{18}
	10^{18} BTU	Q	1.05×10^{21}
	حصان بخاري ساعٍ	hp h	3.6×10^{6}

(*) اقتُبست البيانات من مصادر مختلفة، وكثير منها تقديري. وتختلف القيم الخاصة بمواد معينة، خاصة المواد الشديدة عدم التجانس والمواد ذات الرطوبة المختلفة التي من قبيل الكتلة الحيوية.

(**) TOE: طن من مكافئ نفطي، TCE: طن من مكافئ فحمي.

الجدول 7.8 استهلاك الطاقة التجاري السنوي في مختلف مناطق العالم(*)

المنطقة	استهلاك الطاقة $EJ\ y^{-1}$	% من الاستهلاك الكلي	عدد السكان (مليون نسمة)	الاستهلاك التجاري السنوي للفرد $GJpcy^{-1}$
أفريقيا	11	3	839	13
شرق آسيا	106	29	3550	30
الشرق الأوسط	16	4	179	89
أوربا وأوراسيا	110	30	803	137
وسط وجنوب أمريكا	17	5	539	32
شمال أمريكا	106	29	320	331
العالم	366	100	6230	59

(*) بيانات استهلاك الطاقة في عام 2002 مقتبسة من:
BP Statistical Review of World Energy (British Petroleum Company) (2003).

بعد هذه المقدمة، يمكننا الآن تحرِّي بعض مصادر الطاقة ومدى إسهامها في انبعاث غازات الاحتباس الحراري. وقد عالجنا سابقاً في هذا الكتاب، وسوف نعالج لاحقاً، بعض المفاعيل البيئية الأخرى ذات الصلة باستخراج الطاقة واستعمالها.

النقطة الرئيسية 5.8 يُعدُّ إنتاج الطاقة واستهلاكها مصدراً رئيسياً لغازات الاحتباس الحراري. وثمة أيضاً مضامين بيئية في كثير من العمليات الأخرى ذات الصلة بوسائل إنتاج الطاقة.

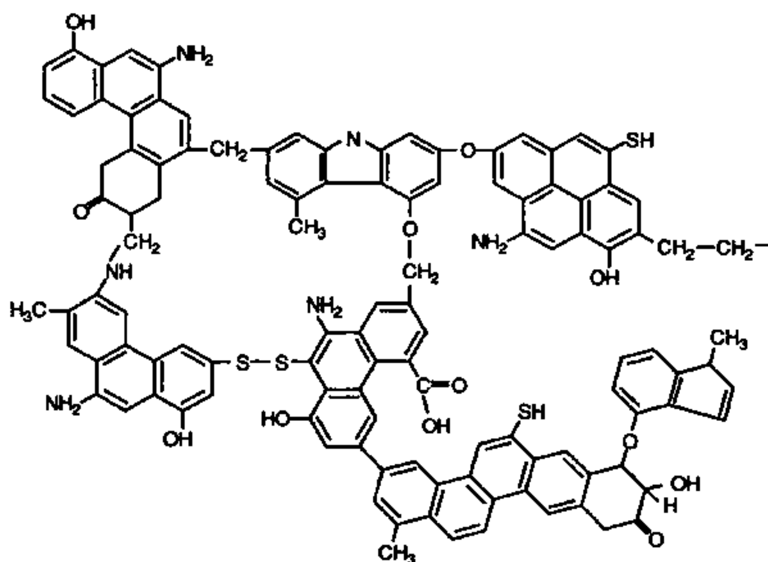
6.8 غازات الاحتباس الحراري الناجمة عن استعمال الوقود القائم على الكربون
(Greenhouse gases associated with the use of carbon-based fuels)

الفحم الحجري (Coal)

تشمل العبارة "فحم حجري" طيفاً من المواد الرسوبية المشتقة من بقايا مواد نباتية طُمِرت في الأرض وخضعت لدرجات حرارة وضغوط عالية على مدى أحقاب جيولوجية طويلة. وقد أدت سيرورة تفكُّك تلك المواد، التي يمكن أن تكون قد حصلت في البداية

ضمن ظروف لاهوائية قريبة من سطح الأرض، أولاً إلى تكوين مواد شبيهة بالدُّبال humus، أي الفضلات النباتية المتحلِّلة (انظر الفصل الثاني عشر) المسماة بالخُثّ peat. ويُسمى التفكُّك اللاحق ضمن ظروف من الحرارة والضغط العاليين بالتفحُّم، الذي ينتُج منه فحم (الشكل 13.8) ذو طيف من الخواص يعتمد على مدة وشدة التفاعلات. ويتضمن الجدول 8.8 بعض الخواص الكيميائية لعيّنات من أربع درجات من الفحم الأمريكي، ويتضح من الجدول أن الليغنيت lignite يتصف بأدنى درجة للتفحُّم، وأن تلك الدرجة تزداد من اليسار إلى اليمين حيث تكون أكبر قيمة للأنثراسيت anthracite.

يؤدي التفحُّم الزائد إلى رطوبة أقل ونسبة كربون أعلى، وهما عاملان يتجليان في محتوى أكبر من الطاقة للطن من الفحم (الجدول 6.8). من هذه الناحية يكون الأنثراسيت هو المفضل، إلا أن كمية هذا النوع من الفحم محدودة، ولذا يكون الفحم البيتوميني وتحت البيتوميني أكثر الأنواع استعمالاً. ويختلف محتوى أنواع الفحم من الكبريت والرماد تبعاً للمصدر، وتحتوي بعض الأنواع على ما يصل حتى 8–10% من الكبريت وحتى 50% من الرماد غير القابل للاحتراق.



الشكل 13.8: بنية افتراضية للفحم الحجري. لاحظ أوجه التشابه والاختلاف بين هذه البنية والبنية الافتراضية للجزيء الدبال في الشكل 3.12.

الجدول 8.8 الخواص الكيميائية لأنواع الفحم الشائعة(*)

درجة الفحم(**)	ليغنيت	تحت بيتيموني	بيتيموني	أنثراسيت
الموقع	**ماكلين، شمال داكوتا**	**شِريدان، يومينغ**	**مولنبرغ، كنتَكي**	**لَكَوانَّا، بنسلفينيا**
الرطوبة(%)	37	22	9	4
الكربون (%)	41	54	65	80
الرماد(***) (%)	6	4	11	10
الكبريت(***) (%)	0.9	0.5	2.8	0.8

(*) *Coal Data: Cost and Quality of Fuels US Department of Energy* (Washington DC: U.S. Energy Information Administration, 1979).

(**) تمثِّل الدرجة تزايد التفحُّم من اليمين إلى اليسار.

(***) يعتمد تركيزاً الرماد والكبريت على التركيبة الجيولوجية، وهما مستقلان عن سيرورة التفحُّم.

لقد قامت سلطات سياسية مختلفة بفرض قيود صارمة على انبعاث عدد من الملوِّثات الجوية من احتراق الفحم. وكنا قد أشرنا سابقاً إلى مشاكل المتساقطات الحمضية والرماد، وسوف نتحرَّى الآن وضع أجناس الكربون. يتحرر ثاني أكسيد الكربون على شكل ناتج ثانوي متأصل في احتراق الكربون، ولا يمكن الحد من انبعاثه حالياً بأي طريقة عملية. وينطبق ذلك أيضاً على أي وقود قائم على الكربون. إلا أن ثمة عملاً جارياً لوضع استراتيجيات لتخفيف وطأة ذلك الغاز يتركَّز في طرائق إزالته.

يمكن مقارنة احتراق الكربون الموجود في الفحم الحجري باحتراق الغاز الطبيعي (CH_4) والنفط الثقيل (C_xH_{2y} الممثَّل بـ $C_{20}H_{42}$). تُعطى تفاعلات الاحتراق ومقادير تغيُّر المحتوى الحراري بما يلي:



(12.8) فحم $C+O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H = -393.5\ kJ$



$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H = -890.3\ \text{kJ}$$ غاز طبيعي (13.8)



$$C_{20}H_{42} + 30\tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow 20CO_2 + 21H_2O \qquad \Delta H = -13315\ \text{kJ}$$ نفط ثقيل (14.8)

وفي أثناء احتراق الكربون، وفي كل 1 جيغا جول ($1\text{GJ}=10^9\ \text{J}$) من التسخين الناتج، ينطلق إلى الجو مقدار من ثاني أكسيد الكربون يساوي:

$$\frac{10^9\ \text{J GJ}^{-1}}{393.5\times10^3\ \text{J}}\times 44\times10^{-3}\ \text{kg}= 112\ \text{kg GJ}^{-1}$$

وفيما يخص نوعَيْ الوقود الآخرَيْن، فإن ما ينطلق من ثاني أكسيد الكربون يساوي $49\ \text{kg GJ}^{-1}$ للغاز الطبيعي و $66\ \text{kg GJ}^{-1}$ للنفط الثقيل. لذا يكون الفحم أكبر مساهم في غازات الاحتباس الحراري من ناحية مقدار ثاني أكسيد الكربون المتحرِّر مقابل كل وحدة طاقة يجري توليدها. وهذا هو أحد أسباب كون الفحم الحجري وقوداً غير مرغوب فيه، علاوة على كونه مُساهماً رئيسياً في تلوُّث الغلاف الجوي بالجسيْمات ومكوِّنات المطر الحمضي.

إلا أن سيرورات الاحتراق الجديدة، التي من قبيل سيرورة الفرشة المسيَّلة المذكورة في الفصل السادس، تُحسِّن من مردود احتراق الفحم وانتقال الحرارة، ولذا تعمل على تعظيم الطاقة المُستخرجة من مقدار معين من الوقود.

وتحوِّل تقانات معروفة وأخرى ناشئة، طُوِّرت لإنتاج وقود أنظف وأسهل استعمالاً، الفحم إلى نواتج غازية أو سائلة. وثمة عدد من سيرورات تحويل الفحم إلى غاز (الجدول 9.8). ويحدث عدد من تلك السيرورات في محوِّلات الفحم إلى غاز التجارية التي يُستعمل بعضها منذ عقود، خاصة حيث لا يتوفر الغاز الطبيعي. لكن الغاز الناتج منها يتصف بمحتوى حراري قليل عموماً، ولذا تبقى التطبيقات التجارية الواسعة النطاق لتلك السيرورات بانتظار مزيد من التحسينات التقانية.

الجدول 9.8 سلاسل التفاعل المستعملة في سيرورة تحويل الفحم الحجري إلى غاز

تحويل جزئي إلى غاز	$Coal \xrightarrow{500-700^{\circ}C} C+CH_4+H_2$	ينتُج مقدار صغير نسبياً من الغازات ذات المحتوى الكبير من الطاقة.
أكسجين- كربون	$C+O_2 \rightarrow CO_2$ $2C+O_2 \rightarrow 2CO$	أول أكسيد الكربون هو ناتج قابل للاحتراق
بخار ماء- كربون	$C+H_2O \xrightarrow{heat,\ air} CO+H_2$	كلا الغازين الناتجين قابلان للاحتراق، إلا أنهما ينحلان في النتروجين، وهذا ما يجعلهما وقوداً قليل الطاقة.
مَيْثَنة تحفيزية	$3H_2+CO \rightarrow CH_4+H_2O$	يمكن لحفّازات من قبيل أكسيد النيكل تحسين تحويل أول أكسيد الكربون إلى الميثان الذي يتصف بطاقة أعلى.

وعلى غرار ذلك، يُستعمل تحويل الفحم إلى سائل لإنتاج بدائل لأجناس النفط المختلفة. ويمكن للتسييل أن يُحقَّق بطريقة غير مباشرة بتكوين نواتج غازية أولاً، ثم تُحوّل الغازات الناتجة إلى سوائل بسيرورة منفصلة. لقد كانت هذه الطريقة أساس الطريقة ساسول SASOL التي طُوِّرت واستُعملت في جنوب أفريقيا لإنتاج أكثر من عشرة ملايين ليتر من البنزين السائل التركيبي في اليوم. تبتدئ السيرورة بتسخين الفحم حتى درجة حرارة بين 600 و 800 درجة مئوية لجعله يتطاير جزئياً، فينتُج مزيج من الميثان والهدروجين والكربون. ثم يُدفع المزيج عبر منطقة ساخنة تحتوي على هواء وبخار ماء. فينتُج من تلك التفاعلات المعقدة مزيج غاز يتألَّف من نحو 10% من الميثان، و20% من أول أكسيد الكربون، و30% من ثاني أكسيد الكربون، و 40% من الهدروجين. ويُعالج المزيج بسيرورة تسمى تركيب فيشر-تروبش Fischer-Tropsch يتفاعل فيها الغاز تحت ضغط يساوي 2×10^6 Pa بوجود محفِّز من الحديد، فتتحرَّر حرارة وينتُج وقود سائل. ويحتوي هذا الناتج الهدروكربوني على كثير من الأجناس الشائعة ذات الكتل المولية الصغيرة والمتوسطة والكبيرة التي توجد في النفط الخام، ويمكن تكريرها لإنتاج منتجات تجارية مختلفة.

أما أعلى طرائق التسييل كفاءة فهي الطرائق المباشرة، وفيها يُكسَّر الفحم إلى قطع جزئية كبيرة تخضع بعدئذ إلى هدرجة في محلول أو طين. وقد جرى تطوير عدة طرائق من هذا القبيل. يُنتَج الفحم المنقَّى بالمذيب solvent refined بمزج الفحم مع

مذيب (وهو ناتج السيرورة نفسها فعلياً)، ثم بتقطير المذيب وتسخين الناتج حتى 450 درجة مئوية بوجود غاز الهدروجين تحت ضغط يساوي 1×10^{7} Pa. وتتضمن نواتج الطريقة مركَّبات هدروكربونية صلبة وسائلة، إلا أن استعمال موليبدنات الكوبالت cobalt molybdenate محفِّزاً يمكن أن يزيد مقادير النواتج السائلة المفيدة.

ومع أن طرائق التحويل المختلفة تُنتِج وقوداً أنظف وأسهل خزناً ونقلاً واستعمالاً، إلا أن سيرورات الإنتاج نفسها تؤدي إلى مفاعيل بيئية سيئة، ولذا يجب التخلُّص من الرماد والنواتج الغازية الثانوية التي من قبيل كبريتيد الهدروجين. يُضاف إلى ذلك أن تلك الطرائق تحتاج إلى مقادير كبيرة من الطاقة لتحقيق التحويل. فمن أجل كل وحدة طاقة في الوقود الناتج، ثمة حاجة إلى صرف 1.5 وحدة من الطاقة في عملية التحويل. وتُقدَّم هذه الطاقة عادة من الفحم ذاته، ولذا تساوي كمية الفضلات الكلية الناتجة التي من قبيل الرماد 2.5 مرة من الكمية التي تتولَّد عن الاستعمال المباشر للفحم لتوليد مقدار مكافئ من الحرارة.

النفط (Petroleum)

النفط هو المفضَّل في حالات كثيرة. وهذا صحيح خاصة في التطبيقات النقالة. يمكن ضخ النفط بسهولة وأمان من حقول النفط. وبفصل الأجزاء المكوِّنة له في أثناء التكرير يصبح مصدراً لطيف من النواتج المفيدة التي يمكن نقلها وخزنها جميعاً بسهولة. وتلك النواتج، من حيث كونها وقوداً، قليلة الكبريت نسبياً، ولذا تلائم الاستعمال في توليد الحرارة للأغراض المنزلية والصناعية، أو في توليد الطاقة الميكانيكية في محركات الاحتراق الداخلي. أما أنماط استهلاك مشتقات النفط حالياً فهي منحازة إلى الأمم العالية الدخل. فأغنى ربع من سكان العالم اليوم يستهلك نحو ثلثي الطاقة الكلية المستهلكة.

يتألَّف النفط المكرَّر عادة من مزيج من المركَّبات الهدروكربونية يجعل الاحتراق يتَّخذ صيغة من قبيل تلك المبينة في المعادلة 15.8:



$$C_xH_{2y} + (x + \tfrac{1}{2}y)O_2 \rightarrow x\,CO_2 + y\,H_2O \qquad (15.8)$$

حاليا، يُنتَج نحو 37% من الطاقة التجارية المستهلكة في العالم من النفط الخام. لذا فإن استعمال الوقود القائم على النفط يمثِّل مصدراً رئيسياً لانبعاثات ثاني أكسيد

الكربون برغم كونه أعلى كفاءة من الفحم من حيث كمية ثاني أكسيد الكربون المنبعثة مقابل نفس كمية الحرارة المتولِّدة. يُضاف إلى ذلك أن تركيز الكبريت في النفط يقل عن تركيزه في الفحم، ومع ذلك يُسهم النفط في زيادة ثاني أكسيد الكبريت الجوي. فبعض الخامات غير المألوفة التي تعطي منتجات نفطية، وخاصة الزيت الحجري وزيت رمل القار، تحتوي على تراكيز عالية من الكبريت (يحتوي رمل قار الأثاباسكا Athabasca يحتوي على نحو 4% من الكبريت) تجب إزالتها في أثناء التنقية.

وفي حين أن انبعاثات ثاني أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكبريت تُسهم في مشاكل التلوُّث الجوي العالمي عموماً، فإن حرق مشتقات النفط في قطاع النقل يتصف بأهمية خاصة في زيادة تلوُّث أجواء المدن. لقد أشرنا سابقاً إلى المشاكل المقترنة بانبعاث أول أكسيد الكربون وبالضباب الدخاني الكيميائي الضوئي الذي تسببه جزئياً أكاسيد النتروجين والمواد الكربونية العضوية الطيارة. إن تلك المواد جميعاً موجودة في انبعاثات محركات الاحتراق الداخلي التي تنطلق مباشرة عند سطح الأرض في المناطق الشديدة الازدحام بالسكان، برغم أن التصاميم المُحسَّنة قد قلَّصت إلى حد بعيد من كمياتها.

الغاز الطبيعي (Natural gas)

يوجد الغاز الطبيعي إلى جانب النفط أو بعيداً عنه. وثمة طيف كبير من تراكيب الغاز في المواقع المختلفة، إلا أن معظم المخزون من الغاز يحتوي على المكوِّنات المُدرَجة في الجدول 10.8.

الجدول 10.8 المكوِّنات الرئيسية للغاز الطبيعي

ميثان (75–100%)	يُستعمل مباشرة، أو على شكل غاز طبيعي مضغوط، وقوداً صناعياً أو منزلياً، وعلى نحو متزايد في التطبيقات النقالة.
إيثان (6–10%)	يُستعمل وقوداً أو مادة أولية في مصانع البتروكيماويات التي تُنتِج الإثيلين.
بروبان وبوتان (5–8%)	غازات نفطية مسيَّلة تُستعمل وقوداً أو مواد أولية للصناعات البتروكيماوية.
بنتان ومواد هدروكربونية أثقل (1–4%)	مكثَّفات تُستعمل مواد أولية للصناعات البتروكيماوية.
نتروجين، ثاني أكسيد الكربون، كبريتيد الهدروجين، هليوم (نسب مختلفة)	مكوِّنات أخرى غير المواد الهدروكربونية.

ويُعتبر الغاز الطبيعي، من نواح عدة، أكثر أنواع الوقود الأحفوري إغراءً. فهو، من حيث الكتلة، يُولِّد حرارة أكثر وثاني أكسيد كربون أقل مما يولِّده الفحم الحجري أو المشتقات النفطية. وفي معظم الأحيان، تقل شوائبه غير المرغوب فيها، التي من قبيل الكبريت، كثيراً عن شوائب أنواع الوقود الأخرى، ولذا يحترق احتراقاً أكثر نظافة. وتختلف تطبيقاته من توليد الحرارة في محطات توليد الكهرباء ومرافق التدفئة المنزلية والصناعية، واستعماله وقوداً لآليات النقل، إلى توفير المادة الأولية لصناعات البتروكيماويات والأسمدة النتروجينية. لكن إلى جانب كونه مصدراً (حتمياً) لثاني أكسيد الكربون الجوي، يمكن لتسرُّبه من آبار الغاز، وفي أثناء نقله ومعالجته، أن يمثِّل مصدراً لما يصل حتى 20% من انبعاثات الميثان الذي يُعدُّ واحداً من غازات الاحتباس الحراري في الغلاف الجوي.

وثمة مصدر آخر للقلق البيئي من الغاز الطبيعي هو نقل المنتجات الغازية بالأنابيب حيث يمكن للغاز أن يتسرب ويؤدي إلى حدوث انفجارات. تصبح غازات النفط المسيَّلة غازات في الظروف العادية (تساوي درجة حرارة غليان البوتان $-0.5\,^{\circ}\mathrm{C}$ وتساوي درجة حرارة غليان البروبان $-42\,^{\circ}\mathrm{C}$، وذلك عند P°)، وتُنقل مضغوطة أو مجمَّدة في الصهاريج. في عام 1979، أدى خروج قطار عن سكته في ميسِّيساغا بأونتاريو بكندا إلى تعريض المنطقة إلى خطر انفجار البروبان ومواد كيميائية أخرى، وكان من الضروري إجلاء أكثر من 200 ألف شخص عن منازلهم. ومع ذلك فإن المخاطر البيئية المقترنة باستعمال الغاز الطبيعي تبقى أقل خطورة إلى حدّ ما من تلك المقترنة بأنواع الوقود الأحفوري الأخرى.

سؤال فرمي

يساوي المقدار الكلي لثاني أكسيد الكربون الذي ينطلق سنوياً في الجو في شتى أنحاء العالم نتيجة لاحتراق الوقود الأحفوري نحو 23 جيغا طن. ما مقدار ثاني أكسيد الكربون الذي ينطلق سنوياً في الغلاف الجوي عن البشر نتيجة لتنفسهم وكونهم أحياءً؟

الكتلة الحيوية (Biomass)

يُقصد بالكتلة الحيوية المادة العضوية الصلبة التي تتكوَّن نتيجة للتركيب الضوئي الذي تقوم به النباتات الحية (التفاعل 16.8):



$$CO_2 + H_2O \rightarrow \{CH_2O\} + O_2 \qquad (16.8)$$

بذلك تكون الكتلة الحيوية شكلاً من الطاقة المشتقة من الطاقة الشمسية التي تُعتبر المصدر الرئيسي لها. ونحن ننظر إلى الكتلة الحيوية على أنها مصدر للطاقة المتجددة لأن طاقة الشمس الوسطى التي تصل إلى الأرض تبقى ثابتة، ولأن النبات يمكن أن يُزرع وأن يُحصد سنة تلو أخرى. إلا أن الطاقة الشمسية ليست المتطلب الوحيد للكتلة الحيوية، فالماء ضروري لها، والتربة تؤدي دوراً بوصفها وسيلة لتغذية النبات. وللحفاظ على المقدرة على إنتاج الكتلة الحيوية، يجب الحفاظ على سلامة هذين الموردَين فيزيائياً وكيميائياً. وإضافة إلى كون الكتلة الحيوية مصدراً للطاقة المتجددة، ثمة سمة فريدة هامة أخرى تقترن بها بوصفها مصدراً للوقود. فمن حيث المبدأ، تستهلك الكتلة الحيوية في أثناء نموِّها تقريباً نفس مقدار ثاني أكسيد الكربون الذي يتحرَّر في أثناء احتراقها.

ثمة تنوُّع كبير من أشكال الكتلة الحيوية التي يمكن استعمالها في توليد الطاقة. وخشب الأشجار هو أكثرها شيوعاً، إلا أن ثمة نباتات أخرى، ومنها قصب السكر والذرة، تُزرع أيضاً لأغراض إنتاج وقود معيّن. وفي بعض الأحيان تكون بعض مصادر طاقة الكتلة الحيوية نواتج ثانوية لعمليات زراعية أخرى. ومن أمثلة ذلك القش وروث الحيوانات. وفي الحالة الأخيرة، يُعطي الناتج الثانوي طاقة ثالثة، أي الطاقة التي تأتي من الحيوانات التي تتغذى بالنبات الذي ينمو معتمداً على ضوء الشمس. وبرغم أنه يجري غالباً وصف النواتج الثانوية تلك بالفضلات، فإن ذلك ليس صحيحاً تماماً لأنها يمكن أن تُستغل في أغراض مفيدة كثيرة أخرى، منها استعمالها علفاً للحيوانات أو سماداً أو مواد لإصلاح التربة.

وتُحوَّل أنواع الكتلة الحيوية المختلفة إلى طاقة بطريقتين مختلفتين، إحداهما هي حرقها مباشرة بوصفها وقوداً. إذا اعتُبرت الكتلة الحيوية نوعاً معقَّداً من الكربوهدرات، يُعبَّر عن تفاعل الاحتراق، في أبسط صيغه، بالمعادلة التالية:



$$\{CH_2O\} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad \Delta H = -440 \text{ kJ} \qquad (17.8)$$

من الواضح أن التفاعل 17.8 هو معكوس تفاعل التركيب الضوئي 16.8. لذا يمكننا اعتبار أن المفعول الصافي لتنمية الكتلة الحيوية واستعمالها وقوداً، مجتمِعيْن، في مستويات ثاني أكسيد الكربون الجوي معدوم أو قليل. ووفقاً للتفاعل 17.8، يتحرَّر من احتراق طن واحد من الكتلة الحيوية الجافة طاقة مقدارها 1.5×10^{10} J ، إلا أن المقدار الفعلي يمكن أن يكون أكبر أو (عادة) أصغر من هذا المقدار لأن الكتلة الحيوية ليست كربوهدرات حصراً. يتضمن الجدول 6.8 عدة مصادر للكتلة الحيوية مع المعاملات التقديرية لتحويلها إلى طاقة.

تُستعمل الكتلة الحيوية في شتى أنحاء العالم للتدفئة والطهي، ولأغراض أخرى. وهي في كثير من البلدان مصدر الطاقة الرئيسي، لكنْ نظراً إلى أن استعمالها ليس جزءاً من شبكة الطاقة التجارية، فإن من الصعب الحصول على تفاصيل عددية عن إنتاجها واستهلاكها. حتى إن جداول استعمال الطاقة على المستوى الوطني لا تكون كاملة عادة من حيث البيانات التي تخص الكتلة الحيوية. لكن في البلدان المنخفضة الدخل، يُقدَّر أن استهلاك الكتلة الحيوية يساوي نحو 40% وسطياً من استهلاك الطاقة. أما في البلدان الغنية يُصبح ذلك العدد 1%، ويساوي الوسطي العالمي 14%. هذا يعني أن نحو 50 إكسا جول من الطاقة يأتي حالياً من الكتلة الحيوية في العالم سنوياً.

ومن المرجَّح أن تبقى الكتلة الحيوية في المستقبل مصدراً هاماً للطاقة برغم من أن الحصول عليها واستعمالها أقل سهولة من الحصول على أنواع الطاقة التجارية الأخرى واستعمالها. ففي كل من البلدان الغنية والفقيرة، ثمة كثير من الاهتمام والبحوث الموجهة إلى تطوير منظومات زراعة للطاقة مُنتِجة ومستدامة لتكون مصادر للوقود المنزلي والصناعي. ومن الواضح أن ثمة اعتبارات بيئية تخص الحالة الراهنة والآفاق المستقبلية.

تحويل الطاقة الشمسية إلى كتلة حيوية

(Conversion of solar energy to biomass)

تَتْبع كفاءة تحويل الطاقة الشمسية إلى كتلة حيوية كثيراً من العوامل في نفس الوقت. فمن السيالة الشمسية الكلية التي تسقط على الكرة الأرضية، يُمتَص وسطياً 46% فقط عند سطح الأرض. ومن هذا المقدار، يمكن أن يُستعمل نحو 43% في التركيب الضوئي الذي تقوم به الأجزاء الخضراء من النبات. وتمثِّل النسبة 43% تلك جزء الطيف

الشمسي الواقع بين 400 و 700 نانو متر والذي يمكن أن يمتصه اليخضور chlorophyll النباتي. ويُسمى ذلك الجزء بالأشعة الفعالة في التركيب الضوئي Photosynthetically Active Radiation (PAR)، وهي توفِّر طاقة لتفاعل ثاني أكسيد الكربون والماء الذي يعطي كربوهدرات وأكسجين.

تحصل سيرورة التركيب الضوئي في بعض النباتات من خلال دورة فوسفات البنتوز المُختزلة reductive pentose phosphate RPP التي تُنتِج حمض الكربون الثلاثي three-carbon acid بوصفه الناتج الحمضي الكربوكسيلي الرئيسي. وتسمى هذه الأجناس بنباتات الكربون الثلاثي C3 plants. وتَستعمل بقية مملكة النباتات آليات أخرى إلى جانب دورة فوسفات البنتوز المُختزلة، وتُدخِل ثاني أكسيد الكربون في حمض الكربون الرباعي. تسمى هذه النباتات طبعاً نباتات الكربون الرباعي C4 plants.

من الأجناس C3 القمح والرز وفول الصويا والبندورة والبطاطا والشوندر السكري. وتشتمل الأجناس C4 على الذرة والسَّرغوم (ذُرة حلوة) وقصب السكر وأعشاب الصحراء، وهي جميعاً أجناس يمكنها أن تُنتِج كميات كبيرة من الكتلة الحيوية. وعموماً، تشيع النباتات C3 في المناطق المعتدلة، في حين أن النباتات C4 تشيع في المناطق المدارية وشبه المدارية، وخاصة في المناطق الجافة.

وتكمن أهمية الفوارق بين النباتات C3 وC4 في مردود التركيب الضوئي واستعمال الماء. تتصف النباتات C4 بمعدَّلات عالية للتركيب الضوئي الصافي وبنتح نحو 500 مول من الماء مقابل كل مول من ثاني أكسيد الكربون الداخل في التفاعل. من هذه الناحية، تكون هذه النباتات مُنتِجات كفوءة للكتلة الحيوية. وهذا على النقيض مما تتصف به النباتات C3 التي تفقد 1000 مول من الماء مقابل تثبيت مول واحد من ثاني أكسيد الكربون. ويعود المعدَّل المنخفض للتركيب الضوئي الصافي في النباتات C3 في البيئة الدافئة المشمسة إلى أن جزءاً من المادة المركَّبة ضوئياً يضيع بإعادة أكسدة ثاني أكسيد الكربون. وهذه السيرورة العكسية لا تحصل في النباتات C4.

واللافت في هذا السياق هو السؤال عن إمكان زيادة معدَّل التركيب الضوئي حين ازدياد تركيز ثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي. نظراً إلى أن النباتات C4 تقوم بالتركيب الضوئي بكفاءة، فإنها لا تستجيب إلى زيادة تركيز ثاني أكسيد الكربون إلا قليلاً.

أما النباتات C3، وعلى المدى القصير على الأقل، فيمكن أن تنمو بسرعة أكبر في غلافٍ جويٍ يحتوي على مقدار مفرط من ثاني أكسيد الكربون. وقد تبيَّن من تجارب تنمية مخبرية في غلافٍ جوي يساوي فيه تركيز ثاني أكسيد الكربون ضعف التركيز العادي أن معدل التركيب الضوئي يزداد ازدياداً ملحوظاً، مؤدياً إلى زيادة في إنتاج الكتلة الحيوية بنحو 20–40%. ويعود تحسُّن معدل التركيب الضوئي هنا إلى انخفاض معدلات التنفس الضوئي إلى حد بعيد. ويمثِّل معدَّل النمو المُحسَّن واحداً من المصارف التي تعاكس انطلاق ثاني أكسيد الكربون إلى الغلاف الجوي.

المثال 1.8 **المردود الأعظمي للتركيب الضوئي**

يمكن حساب المردود النظري الأعظمي لسيرورة التركيب الضوئي (maximum efficiency of photosynthesis) في أي نبات بقدر من الدقة. ثمة حاجة إلى 8 كمَّات quanta من الأشعة الفعالة في التركيب الضوئي (PAR: Photosynthesis active radiation) لتثبيت جزيء واحد من ثاني أكسيد الكربون. وباختيار معدل طول موجة تلك الأشعة يساوي 575 نانو متر، نجد أن الطاقة اللازمة لتثبيت مول واحد من ثاني أكسيد الكربون تساوي:

$$E = \frac{nNhc}{\lambda}$$

$$= \frac{8 \times 6.02 \times 10^{23}\,\text{mol}^{-1} \times 6.62 \times 10^{-34}\,\text{J s} \times 3.00 \times 10^{8}\,\text{m s}^{-1}}{575 \times 10^{-9}\,\text{m}}$$

$$= 1660\,\text{kJ mol}^{-1}$$

أما ΔG° الخاص بتفاعل التركيب الضوئي الكلي 16.8 فيساوي 774 كيلو جول:

$$(477/1660) \times 100\% = 29\%$$

أي إن مردود الأشعة الفعالة في التركيب الضوئي يساوي 29%، أو $0.43 \times 29\% = 12\%$ من الطيف الكلي لأشعة الشمس التي تُمتص عند سطح الأرض.

هذا طبعاً هو المردود المحسوب نظرياً، إلا أن ثمة عوائق عملية تؤدي إلى معدَّلات للإنتاجية أخفض كثيراً مما يمكن تقديره باستعمال النسبة 12%. فالتنفس النباتي (الذي يمثِّل كيميائياً التفاعل المعاكس للتركيب الضوئي) يُقلِّص الإنتاجية بنحو 20–80% أو أكثر. ويُعتبر التفكيك الجرثومي للمادة المركَّبة سبباً آخر لنقصان المردود. ونتيجة لذلك، فإن معدلات النمو الموسمية العظمى المُقاسة في حالة النباتات C4 تساوي نحو $22\,g\,m^{-2}\,d^{-1}$ (أي ما يكافئ $3.8\,GJ\,ha^{-1}\,d^{-1}$ (d تعني يوم، ha تعني هِكتار))، وفي حالة النباتات C3 تساوي $13\,g\,m^{-2}\,d^{-1}$ (أي ما يكافئ $2.2\,GJ\,ha^{-1}\,d^{-1}$). لكن التقدير العملي لمقدار الطاقة الكلية الوسطي الذي يُمتص عند سطح الأرض يساوي نحو $160\,GJ\,ha^{-1}\,d^{-1}$. لذا يساوي مردود التحويل الأعظمي الفعلي نحو 1.4% للنباتات C3 و 2.4% للنباتات C4. حتى إن هاتين النسبتين تُعدَّان كبيرتين مقارنة بما يمكن تحقيقه عملياً باتباع الإجراءات الزراعية الجيدة. فالوسطي الفعلي للإنتاج الجيد الإدارة لحبوب الذرة وسيقانها يساوي 0.6%، ويساوي في حالة حبوب القمح وقشه 0.3%. أما المردود الوسطي على المستوى العالمي فقد يكون قريباً من 0.25%.

المثال 2.8 **إمكان استعادة الطاقة من الكتلة الحيوية**

من المثير للفضول أن نحسب مقدار طاقة الكتلة الحيوية الذي يمكن إنتاجه سنوياً عملياً في مساحة معينة من الأرض. تبلغ مساحة الهند $3300000\,km^2$، منها نحو $2200000\,km^2$ أرض زراعية أو مغطاة بالغابات. افترض أن كل هذه المساحة مخصصة لتوليد طاقة من كتلة حيوية. حينئذ، يعني مردود تحويل الطاقة القائم على التركيب الضوئي والذي يساوي 0.25% أن الطاقة القائمة على التركيب الضوئي التي سوف تُنتَج تساوي:

$$(0.25/100)\times 160\,GJ\,ha^{-1}d^{-1}\times 365\,d\,y^{-1}\times 10^2\,ha\,km^{-2} = 1.46\times 10^4\,GJ\,km^{-2}\,y^{-1}$$

وهذا يكافئ طاقة سنوية كلية تساوي:

$$2200000\,km^2\times 1.46\times 10^4\,GJ\,km^{-2}\,y^{-1} = 3.2\times 10^{19}\,J\,y^{-1} = 32\,EJ\,y^{-1}$$

أي ما يكافئ نحو 30 جيغا جول للفرد في تلك البلاد.

ما يمكن استنتاجه من هذا النوع من الحساب هو أن زراعة كل المساحة القابلة للزراعة والمغطاة بالغابات في الهند بنباتات تولِّد طاقة يمكن أن تعطي كتلة حيوية تكفي

لتلبية احتياجات معتدلة من الطاقة. وهي لا تصل في حال من الأحوال إلى حد توفير طاقة بمستوى الاستهلاك الحالي في الدول الغنية. طبعاً، لن يترك هذا المقترح البعيد الاحتمال أرضاً لإنتاج الغذاء أو الضروريات الأخرى. بكلمات أخرى، ليست الكتلة الحيوية بمفردها حلاً لتلبية احتياجات العالم من الطاقة.

لكن برغم أن الكتلة الحيوية لا تستطيع وحدها تلبية الاحتياجات العالمية من الطاقة، إلا أننا يجب أن ندرك أنها سوف تكون، حالياً وفي المستقبل، مصدر الطاقة الأساسي للاستعمالات المنزلية لعدد هائل من الناس، خاصة أولئك الذين يعيشون في المجتمعات الريفية في معظم أفريقيا وآسيا وأمريكا اللاتينية. وقد قُدِّر أن 40-50% من سكان العالم يعتمدون كلياً تقريباً على الحطب بوصفه مصدراً للطاقة. ومقدار الاستهلاك الوسطي السنوي للحطب الذي غالباً ما يُستشهد به (للناس الذين يعتمدون على مصدر الطاقة هذا) يساوي 1 متر مكعب للفرد، أي ما يكافئ 5 جيغا جول من الطاقة.

وفي سياق هذا الفصل أيضاً، ثمة تساؤل عن انبعاثات ثاني أكسيد الكربون من احتراق الكتلة الحيوية. لقد قارنا فعلاً انبعاث ثاني أكسيد الكربون من أنواع الوقود الأحفوري المختلفة. وفيما يخص الفحم الحجري، يتحرَّر 112 كيلو غراماً من ثاني أكسيد الكربون مقابل إنتاج كل 1 جيغا جول من الطاقة. والمقدار المناظر من الكتلة الحيوية (الممثَّلة بـــ $\{CH_2O\}$) يساوي نحو 100 كيلو غرام تقريباً. من هذه الناحية، ثمة مزية هامشية في استعمال الكتلة الحيوية بدلاً من الفحم. لكن ما هو أهم من ذلك هو إنْ كانت زراعة النباتات (الأشجار غالباً)، لتكون مصدراً للكتلة الحيوية، يمكن أن تجابه زيادة ثاني أكسيد الكربون في الجو من خلال التركيب الضوئي الذي تقوم به. إن الجواب عن هذا السؤال معقَّد ويعتمد على عدد سنوات تربية النبات وعلى الاستعمال النهائي للكتلة الحيوية المُنتَجة. وقد أُثبت[7] أن الحالة المثلى هي أن تُقطع الأشجار بعد نحو 10 سنوات من زراعتها. في أثناء مدة نمو الأشجار تلك، تكون معدلات تراكم الكربون فيها عالية، أما مع تقدمها في العمر، فلا يمكن الحفاظ على تلك المعدلات. لذا يجب قطع الشجرة عند هذه المرحلة وتجفيفها واستعمالها وقوداً بدلاً من الوقود الأحفوري. عندئذ، يُوازن ثاني أكسيد

[7] P. M. Vitousek, "Can Planted Forests Counteract Increasing Atmospheric Carbon Dioxide?," *Journal of Environmental Quality*, vol. 20 (1991), pp. 348-354.

الكربون المتراكم ذاك المتحرِّر في أثناء الاحتراق تقريباً، وفي نفس الوقت، تتولَّد طاقة مفيدة.

والطريقة الأخرى لاستعمال الكتلة الحيوية هي تحويلها بسيرورات حيوية مكروية أو كيميائية إلى أنواع أخرى من الوقود. سوف نرى في الفصل السادس عشر أن حمأة الصرف الصحي التي تخرج من مهوِّي (aerator) محطة ثانوية لمعالجة مياه الصرف الصحي تُهضم غالباً وهي معزولة عن الهواء لتوليد الميثان. ويحصل هذا النوع من السيرورات في العمليات الصناعية الواسعة النطاق وفي الوحدات المنزلية الصغيرة التي يُستعمل كثير منها في البلدان المنخفضة الدخل. وتبعا للمادة الأولية والسيرورة، تتكوَّن نواتج ومزائج مختلفة. والجدول 11.8 يتضمن بعضاً من تلك المواد الأولية والسيرورات والنواتج.

سوف نناقش كيمياء بعض تلك السيرورات وجوانبها الحيوية المكروية في فصول لاحقة.

الجدول 11.8 سيرورات ونواتج تحويل الكتلة الحيوية

المادة الأولية	السيرورة	النواتج
كتلة أولية جافة: حطب، قش، قشور..إلخ.	تحويل إلى غاز	سوائل: ميثان
		غازات: هدروجين، أمونيا
	تفكيك حراري	وقود صلب: فحم الخشب
		سوائل
		غازات
	تخمير وتقطير	إيثانول
كتلة حيوية مبلولة: فضلات منزلية وحيوانية، نباتات مائية.. إلخ	هضم لاهوائي	ميثان
سكريات: من العصائر والسلُّوز المُحلْمَه	تخمير وتقطير	إيثانول

الوقود التركيبي الناتج من مصادر قائمة على كتلة حيوية

(Synthesis of fuels from biomas-based resources)

في أثناء استقصاء أنواع الوقود ذات الاحتراق النظيف القائمة على مصادر متجددة، حصل عدد من التطورات الجديدة في السنوات الأخيرة. ومن أمثلة أنواع الوقود

تلك الإيثانول المُستخلص من مصادر كربوهدراتية من قبيل قصب السكر، والديزل الحيوي الذي يُستخلص من زيوت مختلفة الأنواع. وقد ناقشنا بعض القضايا التي تحيط بأنواع الوقود تلك في الفصل الرابع. تذكَّر الحسابات المُجراة هناك لتحديد موازنة الطاقة لإنتاج الإيثانول من الذرة. من الواضح أن ثمة ربحاً في الطاقة من إنتاج الإيثانول، إلا أن ثمة حاجة لصرف طاقة لتحقيق ذلك الربح. يُضاف إلى ذلك أن ثمة حاجة إلى مزيد من الموارد البيئية لإنتاج الذرة وغيرها من المواد الأولية. باختصار، ليس ثمة من وقود قائم على كتلة حيوي يمكن وصفه بأنه مصدر متجدِّد حقاً.

النقطة الرئيسية 6.8 تُصدِر أنواع الوقود الأحفوري كلها ثاني أكسيد الكربون حين حرقها. أما قيم نِسَب الطاقة الناتجة إلى مقدار ثاني أكسيد الكربون الناتج فتأخذ الترتيب التالي: الغاز الطبيعي> النفط > الكتلة الحيوية> الفحم الحجري. لكن الكتلة الحيوية تمتص ثاني أكسيد الكربون الجوي في أثناء نموها.

مراجع للاستزادة (Additional Readings)

1. Houghton, J. T. [et al.] (eds.). *Climate Change 1995: The Science of Climate Change*. Cambrige, MA: Cambridge University Press, 1996.
2. Miller, David H. *Energy at the Surface of the Earth*. New York: Academic Press, 1981.
3. Smil, Vaclav. *Energy at the Crossroads: Global Perspectives and Uncertainties.* Boston, MA: MIT Press, 2003.

مسائل (Problems)

1. ما مقدار كتلة الماء الموجودة في $1m^3$ من هواء درجة حرارته تساوي 32 درجة مئوية ورطوبته النسبية تساوي 83%؟
2. استعمل المعادلة 4.8 لبيان سبب كون السيالة الكلية لطاقة الأشعة الشمسية أكبر بنحو 10^5 مرة من تلك التي تنبعث من الأرض.

3. يساوي متوسط نصوع الأرض (earth average albedo) (عامل انعكاس الضوء عنها) 0.31. استقصِ نصوع مكوِّنات سطح الأرض التالي: المحيطات، والغابات المطرية، والصحاري. ما مقدار اختلاف نصوعها الذي تتوقعه عن القيمة الوسطى للأرض؟

4. يساوي التركيز الحالي لثاني أكسيد الكربون في الجو 378 ppmv. وقد أشرنا في النص إلى أن زيادة هذا الغاز السنوية في الغلاف الجوي الناجمة عن الأنشطة البشرية تكافئ 8 جيغا طن (كربون)، ويُزال من هذه الكمية نحو 4 جيغا طن بانحلالها في المحيطات وامتصاصها في بيئة اليابسة. استعمل هذه القيم لتقدير الزيادة السنوية الصافية في نسبة مزج ثاني أكسيد الكربون الجوي مقدَّرة بـــ ppmv.

5. عبِّر عن مقدار ثاني أكسيد الكربون (65 ميغا طن) الناتج من حرائق الكويت في عام 1991، وذلك على شكل نسبة مئوية من الزيادة السنوية الكلية الناجمة عن الأنشطة البشرية.

6. حصل انخفاض مستمر في نسبة ^{14}C إلى ^{12}C في الغلاف الجوي خلال العقد الماضي. بيِّن مدى انسجام ذلك مع فكرة أن زيادة تراكيز ثاني أكسيد الكربون الجوية الجيدة التوثيق تعود في المقام الأول إلى انبعاثات من احتراق الوقود الأحفوري.

7. يتضمن الجدول التالي تقديرات (مأخوذة من المرجع 1) لانبعاثات الميثان في الجو، ويساوي تركيزه الحالي في الغلاف الجوي 1.78 ppmv. احسب مدة مكوثه في الغلاف الجوي.

8.

مصادر الميثان الجوي	مليون طن في السنة
أراض مغمورة بالمياه ومصادر طبيعية أخرى	160
مصادرة ذات صلة بالوقود الأحفوري	100
مصادر بشرية أخرى ذات منشأ حيوي	275

يمكن أن يكون ثمة 10^{14} طن من هدرات الميثان ($CH_4 \bullet 6H_2O$) methane hydrate في الطبقة المتجمدة تحت قعر المحيطات. فإذا ذاب 1% منها في السنة،

فما مقدار زيادة تركيز الميثان (ppmv/y) في الغلاف الجوي إذا أهملنا سيرورة إزالته. ما هي مصارف الميثان التي يمكن أن تسهم في تخفيض هذا التركيز؟

9. أُثبت في عمل أخير[8] أن سيالة الميثان المتحرِّر من مستنقعات في غابة بوريال بكندا تختلف من 176 حتى $2250\,\text{mmol}\,\text{m}^{-2}\,\text{y}^{-1}$. وتختلف السيالات اليومية من 1.08 حتى $13.8\,\text{mmol}\,\text{m}^{-2}\,\text{d}^{-1}$. وتشير البيانات إلى وجود ترابط بين انبعاث الميثان وعمق المياه (ترابط سالب)، وتدفق الماء (ترابط موجب)، ودرجة الحرارة (ترابط موجب)، والفوسفور غير العضوي الموجود في ماء صدوع طبقات الرواسب (ترابط موجب). علِّل تلك الترابطات.

10. عاملا أرِّنيوس الخاصان بالتفاعل:



$$N_2O \rightarrow N_2 + O$$

هما التاليان: $A = 7.94 \times 10^{11}\,\text{s}^{-1}$ و $E_a = 250\,\text{kJ}\,\text{mol}^{-1}$. والتفاعل هو تفاعل من المرتبة الأولى. احسب ثابت المعدل وعمر النصف لأكسيد النتروز مفترضاً أن نسبة مزجه الجوية تساوي 310 ppbv عند درجة حرارة تساوي 20 درجة مئوية، وعلِّق على المغزى البئيي للنتائج.

11. ناقش المفاعيل الممكنة لما يلي في كيمياء غازات الاحتباس الحراري:

(أ) المحيط الهادئ الجنوبي مزروع بمغذيات الزنك والحديد الطحلبية.

(ب) تسبِّب الـــ CFCs مزيداً من الترقُّق في طبقة الأوزون في الستراتوسفير.

(ت) يؤدي تلوُّث هواء المدن إلى زيادة تراكيز الأوزون في التربوسفير.

(ث) يُزرع الأرز في أرض مغمورة بالماء ذات تربة رملية خشنة الحُبيْبات بدلاً من التربة الناعمة الغنية بالصلصال.

---

[8] Holly Rask, Darwin W. Anderson, and Jeff Schoenau, "Methane Fluxes from Boreal Forest Wetlands in Saskatchewan, Canada," *Canadian Journal of Soil Science*, vol. 76 (1996), p. 230.

12. ينص أحد مقترحات "الهندسة المناخية" لتقليص إمكانات الاحترار العالمي على حقن معلَّقات الكبريتات في الستراتوسفير. ناقش العواقب المناخية والجوية لهذا التدخُّل البشري المقترح.

13. يمثِّل ميثان رباعي الفلور وإيثان سداسي الفلور اللذان ينتُجان في أثناء صناعة الألمنيوم غازَيْ احتباس حراري فعالين، ويتصف كل منهما بقيمة دليل احتباس حراري GWP تساوي نحو 10000. ويتحرَّر ثاني أكسيد الكربون أيضاً من إرجاع الألمنيوم بالكربون بتفاعل صحيح الأمثال. استعمل القيم المعطاة في النص لتقدير المقدار النسبي للاحترار العالمي من ذَيْنك المصدرين على مدى مئة عام.

14. يمكن لتدفئة منزل متوسط الحجم في أثناء الشتاء في شمال أوروبا أن تحتاج إلى حرق نحو 2200 متر مكعب من الغاز الطبيعي في السنة. احسب مقدار ثاني أكسيد الكربون الذي ينبعث من فرن التسخين في السنة.

15. قدِّر (بالكيلو غرام) كتلة انبعاثات ثاني أكسيد الكربون الناجمة عن استعمال 2000 كيلو واط ساعٍ من الكهرباء في الشهر على مدى سنة كاملة، وذلك عندما يجري توليد الكهرباء بحرق (أ) فحم حجري، و(ب) غاز طبيعي.

16. في دراسة لدورة حياة منظومات توليد الطاقة الكهربائية المختلفة (*Live-cycle Analysis of Power Generation Systems*, Central Research Institute of Electric Power Industry, March, 1995)، اقتُرِحت المكافئات التالية لانبعاثات غازات الاحتباس الحراري. جميع القيم مقدَّرة بـــ: غرام ثاني أكسيد كربون للكيلو واط الساعي: محطة كهرمائية، 2 لـــ 48؛ فحم حجري (محطة حديثة)، 790 لـــ 1182؛ محطة نووية، 2 لـــ 59؛ غاز طبيعي (مشاركة في التوليد)، 389 لـــ 511؛ كتلة حيوية (احتراق فضلات غابات)، 15 لـــ 101؛ رياح، 7 لـــ 124؛ كهرشمسية، 13 لـــ 731.

(أ) أعِد حسابات القيم من أجل الفحم الحجري مساعي عملاً الوحدات $kg\,CO_2\,GJ^{-1}$، وقارن النتائج بالقيمة $112\,kg\,GJ^{-1}$ المعطاة في النص.

(ب) علِّق بعبارات عامة على المصادر الممكنة لانبعاثات غاز الاحتباس الحراري المقترنة بكل من خيارات التوليد تلك.

الجزء الثاني

المحيط المائي

(The Hydrosphere)

ليس الماء المتلألئ الجاري في الجداول والأنهار مجرد ماء، بل هو دم أسلافنا. إذا بِعناك الأرض، عليك أن تتذكر أنها مقدَّسة، وأن تُعلِّم أولادك أنها مقدَّسة، وأن كل انعكاس روحاني عن ماء البحيرات الصافي يُخبِر بأحداث وذكريات في حياة شعبي. إن خرير الماء هو صوت والد والدي.

الزعيم سياتل من قبيلة سكوامي (1854)(*)

(Chief Seattle of Squamish Tribe)

(*) قبيلة سكواميش من قبائل السكان الأصليين لأمريكا الشمالية، وخاصة كندا (المترجم).

الفصل التاسع

المحيط المائي

(The Hydrosphere)

المواضيع المشمولة

أهمية الماء وخواصه الفريدة

- توزُّع الماء على الأرض
- الخواص الفيزيائية والكيميائية للماء
- طرائق التعبير عن تركيز المحاليل في الماء

على غرار الهواء، يُعدُّ الماء واحداً من الأساسيات التي تدعم جميع أنواع الحياة النباتية والحيوانية. وفيما يخص كثيراً من الناس، تتحدَّد جودة البيئة بجودة الماء الذي من حولهم، أكثر من جودة أي شيء آخر. فالماء غير الصالح للشرب، والبحيرات والأنهار الملوَّثة، والبِرَك المخضرَّة بالطحالب تمثِّل إشارات واضحة إلى بيئة مائية متدنِّية. من ناحية أخرى، جميعنا يبتهج برؤية جداول الماء الجبلية النقية والبحيرات النظيفة الممتلئة بالأسماك أو التي تمثِّل مصدر ماء صافياً للاستهلاك المنزلي.

يغطي الماء 73% من سطح الأرض، أي ما يُعادل ثلاثة أمثال مساحات القارات مجتمعة تقريباً. وإلى جانب تلك الصيغة التامة الجلاء، يُعتبر الماء مكوِّناً هاماً من مكوِّنات

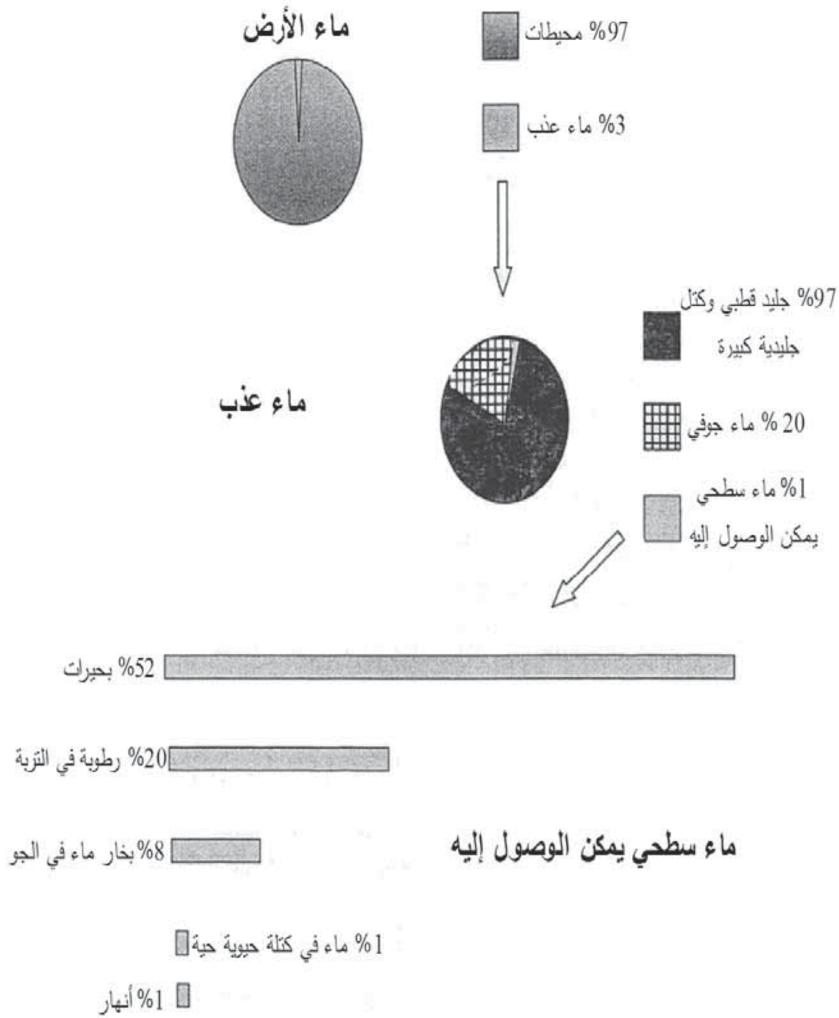
الجو واليابسة أيضاً. وبأخذ ماء الأرض بمجمله، نسميه بالمحيط المائي أو البيئة المائية. يُري الشكل 1.9 توزُّع الماء على الأرض.

إن جزء الماء العذب الصغير نسبياً مقارنة بالماء الموجود في المحيطات جدير بالملاحظة. ومثله أيضاً الجزء الصغير من الماء العذب الموجود عند السطح الذي يمكن الوصول إليه بسهولة. فإذا أخذناهما معاً، كان الماء العذب الكلي المتاح أقل من 0.02% من الماء الكلي الموجود على الأرض.

المحيطات (Oceans)

تُعتبر المحيطات، التي تمثِّل 97% من كتلة ماء الأرض الكلية، على قدر كبير من الأهمية من الناحية الكمية في تحديد علاقات الماء على الكرة الأرضية. فهي تحتوي، إلى جانب الماء، على كميات هائلة من كثير من العناصر المنحلة فيها. ويتضمن الجدول 1.9 القيم الوسطى للمكوِّنات الرئيسية لماء البحار.

إن العناصر المعطاة في الجدول 1.9 هي "عناصر محافظة" conservative elements، أي إن تراكيزها ثابتة نسبياً زمنياً ومكانياً، مع أن ثمة اختلافات محلية كثيرة جرى توثيقها، خاصة في المناطق الساحلية. يحتوي الملحق ب-1 على جدول أكثر اكتمالاً لهذه العناصر وغيرها من العناصر ذات الأثر الضئيل. باستعمال طرائق تحليل عالية الدقة، أُثبِت أن كل عنصر مستقر عملياً موجود في ماء البحر، لكنْ بمستويات منخفضة جداً في معظم الأحيان. مثلاً، يُقدَّر تركيز الذهب في مياه البحار بـ $2\times10^{-11}\ \mathrm{mol\,L^{-1}}$.



الشكل 1.9: توزُّع الماء على الأرض. اقتُبس الشكل من:

Geoffrey Lean, Don Hinrichsen and Adam Markham, *Atlas of the Environment* (New York: Prentice Hall Press, 1990).

الجدول 1.9 تركيب ماء البحر: المكوّنات الكيميائية غير العضوية الرئيسية(*)

المكوِّن	التركيز ($mg\,kg^{-1}$)
صوديوم	10760
مغنيزيوم	1294
كالسيوم	413
بوتاسيوم	387
سترونتيوم	8
كلور	19353
كبريتات	2712
كربونات الهدروجين	142
بروميد	67
بورون	4
فلور	1

(*) البيانات مقتبسة من:

Dean F. Martin, *Marine Chemistry*, *vol. 1: Analytical Methods*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1968.

تختلف مدة مكوث العناصر المحافظة في المحيطات من عشرات آلاف حتى مئات ملايين السنين، والعناصر ذات مُدَد المكوث القصيرة هي تلك التي تترسَّب على شكل أجسام صلبة. ومن أمثلة العناصر الأخيرة السليكون الذي تساوي مدة بقائه نحو 20 ألف سنة. أما طريقة إزالة السليكون الرئيسية من ماء البحر فتتضمن تفاعلاً حيوياً تتكوَّن فيه مادة الهيكل العظمي للطحالب المشطورة diatom، وهي فئة واسعة الانتشار من الطحالب البحرية. والمصدر الرئيسي لسليكون البحر هو مواد الصخور والرواسب الأرضية التي تتعرض للحت وتنتقل إلى المحيطات بواسطة الأنهار والمياه الجوفية.

وثمة جنس هام آخر ينحل في ماء البحر هو الأكسجين الجزيئي الذي يقع تركيزه في حالة التوازن بين 6 وأكثر بقليل من $14\,mg\,kg^{-1}$. ويتأثَّر مجال التراكيز عادة بكل من درجة حرارة وملوحة الماء. وثمة شرح تفصيلي لذلك في الفصل الحادي عشر.

من المفيد أحياناً التفكير بكيمياء المحيطات من خلال السيرورات التي تصف التوزُّع العمودي للأجناس فيها، على غرار طريقة نظرتنا إلى الجو. ويمكن تلخيص هيئة عمق المحيط وفقا لما يلي:

- طبقة السطح المكروية، وهي طبقة لا تزيد سماكتها على بضعة مكرونات، غنية جداً ببعض الكيماويات نتيجة للمستويات المرتفعة من المواد العضوية السطحية النشطة التي تتصف بالمقدرة على تكوين معقَّدات مع كثير من المعادن والمركَّبات العضوية واللامعدنية. وقد رأينا في الفصل السادس أن هذا الغنى يؤثِّر في تركيب المعلَّقات الجوية المكوَّنة من الرذاذ البحري.

- وتحت طبقة السطح المكروية، وحتى عمق يساوي نحو 300 متر، ثمة حيِّز جيد المزج نسبياً (الطبقة الممزوجة). ويقترن كل عنصر في هذه الطبقة بمنحنٍ للتركيز بدلالة العمق ذي شكل فريد تبعاً لخواص العنصر. فالعناصر المحافظة ذات مدة المكوث الطويلة في الماء، من قبيل الرُبيديوم والسيزيوم، تتصف بهيئة للتركيز متجانسة نسبياً مع تغير العمق ولا تتأثر عموماً إلا بدرجة الحرارة. أما العناصر المغذِّية الرئيسية والثانوية (النتروجين والنحاس وغيرهما) فهي تُستَنزف بالقرب من المناطق النشطة حيوياً، حيث تتكاثر الطحالب عند سطح المحيط، ويزداد تركيزها مع ازدياد العمق. وتتصف العناصر غير المغذِّية، التي يتأثَّر وجودها في المحيطات بالمصادر الجوية (يُعتبر الرصاص والفاناديوم مثالين جيدين)، بتناقص التركيز مع ازدياد العمق عبر الطبقة الممزوجة.

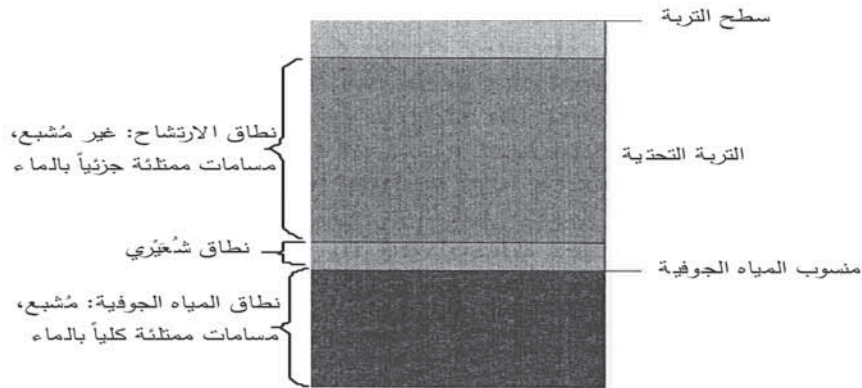
- وتحت الطبقة الممزوجة، توجد طبقة المنحدر الحراري thermocline أو (metalimnion) وهي منطقة تنخفض فيها درجة الحرارة باستمرار على نحو حاد مع زيادة العمق، وتمتد بضعة مئات من الأمتار.

- وتحت طبقة المنحدر الحراري ثمة كتلة ماء المحيط الكبرى التي تمتد حتى عمق يساوي بضعة كيلو مترات (يبلغ عمق أعمق نقطة في المحيطات أكثر من 11 كيلو متراً بالقرب من جزيرة غوام في جنوب المحيط الهادي) والتي تمتزج ببطء مع طبقة السطح. وحين حساب مُدَد المكوث المذكورة آنفاً، يُؤخذ المحيط برمّته في الحسبان.

الماء العذب (Fresh water)

يمثِّل الماء العذب 3% من ماء الأرض الكلي، لكن أهميته تفوق كثيراً مقداره. وثلاثة أرباع الماء العذب موجودة في الغطاء الجليدي القطبي وكتل الجليد في جبال الألب، و90% من هذه المياه محصورة ضمن صفيحة جليد القارة القطبية الجنوبية. ويؤدي الجليد المتجمد في القارة القطبية الجنوبية وغرينلاند والمناطق الأخرى أغراضاً بيئية مفيدة من حيث إن فقاعات الهواء والماء نفسه المأسورة ضمن الجليد تمثِّل سجلات للظروف الجوية التي سادت عبر الأحقاب، وذلك إضافة إلى كونه مصدراً عملياً ممكناً للماء الشديد النقاء (لعلك سمعت بمقترحات لجر جبال جليد كبيرة من المناطق القطبية إلى مناطق تشح فيها المياه العذبة من قبيل الخليج العربي، وهي مقترحات لم تتحقَّق أبداً). وقد كنا قد استشهدنا بأمثلة على ذلك حين تحرِّي تراكيز ثاني أكسيد الكربون وعامل حموضة المطر.

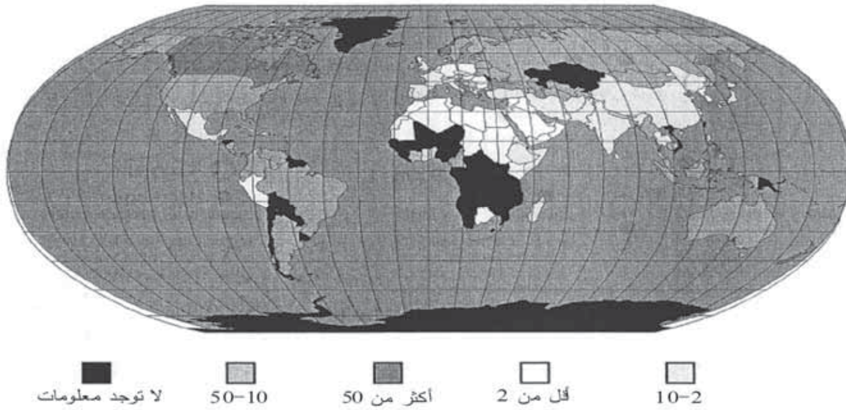
ويوجد معظم الماء العذب المتبقي في جوف الأرض. ويسمى الماء الموجود في مسامات التربة ويخضع للتبخر والاستبدال الدوري بواسطة الهواء بماء مسامات التربة أو رطوبة التربة. وحيث تكون مسامات التربة أو الصخور ممتلئة بالماء دائماً، وهي حالة تشبُّع موجودة تحت منسوب المياه الجوفية، يُسمى الماء بالماء الجوفي. يُري الشكل 2.9 بعض المصطلحات التي يستعملها علماء الأرض غالباً. تمثِّل المياه الجوفية نحو 20% من الماء العذب في العالم، وهي تُستعمل على نطاق واسع في الصناعة والري وفي الأغراض المنزلية المختلفة.



الشكل 2.9: تسميات طبقات أعماق التربة والصخور المسامية.

ونحو 0.5% فقط من مجمل المياه العذبة في الأرض هي مياه سطحية سهلة الوصول إليها وتوجد في الأنهار والبِرك والبحيرات. وعلى قِلَّتها، فإن هذه الكمية التي تساوي مجرد 0.02% من مياه الأرض الكلية تهيمن على معظم دراساتنا في الكيمياء البيئية، لأنها متوفرة بسهولة ولكونها حاجة جوهرية لبقاء ونمو كثير من أشكال الحياة الحيوانية والنباتية على كوكب الأرض. ويُعتبر الماء السهل الوصول إليه على درجة من الأهمية من الناحيتين النوعية والكمية.

فمن الناحية الكمية، تتوزَّع الموارد المائية توزُّعاً غير متجانس. يُري الشكل 3.9 توزُّع الماء على الأرض، وتُقدَّر فيه الكميات بالأمتار المكعبة في السنة للفرد per capita ($m^3\ y^{-1}pc$). من الواضح أن ثمة فروقاً شاسعة في توزُّع الماء، فكمية الماء المتاحة للفرد سنوياً في آيسلاندا تزيد على 600 ألف متر مكعب، وتساوي 10 آلاف متر مكعب في السويد وماليزيا، و3000 متر مكعب في فرنسا والهند، و250 متراً مكعباً في إسرائيل والمملكة العربية السعودية. أما كون الماء متاحاً للجميع بسهولة، فتلك مسألة أخرى. ووفقاً لإحدى التقديرات، تُعتبر البلدان التي يقل فيها الماء العذب المتاح عن $2000\,m^3\ y^{-1}\ pc$ في حالة عجز مائي مزمن. والفوارق في نوعية المياه كثيرة أيضاً، وثمة كثير من الجوانب الكيميائية والحيوية المكروية التي يجب أخذها في الحسبان حين تحديد جودة الماء. وهذا موضوع سوف نستقصيه في الفصل السادس عشر. ويتضمن الملحق ب-1 تراكيز العناصر الشائعة في الماء العذب.



الشكل 3.9: الماء الجوفي المتجدِّد المتوفر في شتى أنحاء العالم. الكميات مقدرة بآلاف الأمتار المكعبة المتاحة للفرد الواحد سنوياً. البيانات مقتبسة من:

Geoffrey Lean, Don Hinrichsen and Adam Markham, *Atlas of the Environment* (New York: Prentice Hall Press, 1990).

لقد قدَّمنا في الشكل 4.1 وصفاً لإحدى دورات الماء الشهيرة. لا تقتصر الدورة على الأشكال الصلبة والسائلة للماء فقط، بل تتضمن أيضاً بخار الماء الموجود في الغلاف الجوي. وليست الكتلة الغازية الكلية منه غير ذات أهمية، بل هي تكافئ نحو 15% من تلك الموجودة في البحيرات والأنهار.

ووفقاً لما رأيناه، تتأثَّر طبيعة المطر كثيراً بسيرورات الأنشطة البشرية التي تُطلق كيماويات غازية إلى الجو. فتلك الغازات تنحل في قُطَيْرات ماء الغيوم، وتخضع أحياناً إلى مزيد من التفاعلات، ثم تسقط على الأرض بأشكال مختلفة من المتساقطات.

سؤال فرمي

يُعدُّ تجميع المياه في كل من المناطق الحَضَرية والريفية وسيلة هامة لمنع هدر ماء المطر الذي يمكن أن يضيع لولا ذلك. باستعمال منظومة تجميع توضَع على سطح مبنى، ما مقدار الماء الذي تستطيع جمعه أسرة تعيش في منزل متوسط في نيروبي بكينيا كل سنة؟ هل يمثِّل ذلك المقدار إسهاماً جيداً في سد حاجتهم السنوية؟

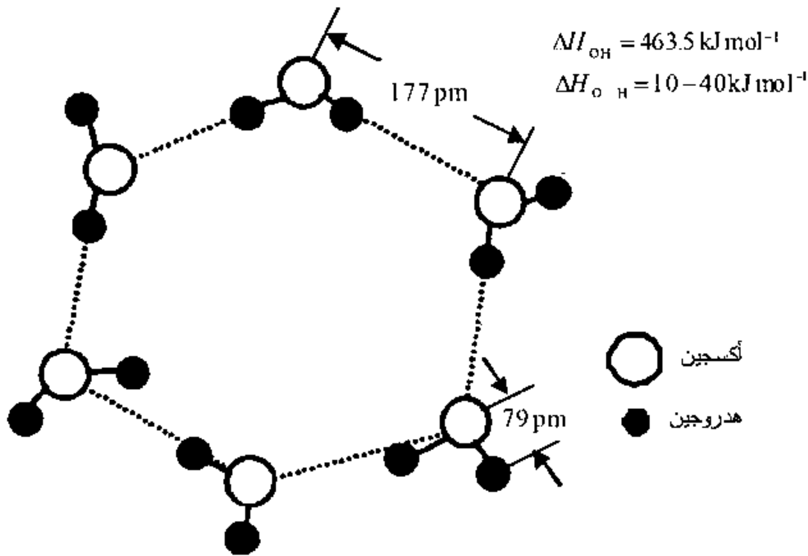
النقطة الرئيسية 1.9 الماء جوهري لجميع أشكال الحياة على الأرض. وبرغم كون مقدار الماء المتوفِّر على الأرض هائلاً، لا توجد إلا نسبة ضئيلة جداً من الماء العذب السهل الوصول إليه. ويتوزَّع هذا الماء العذب المحدود الكمية، الضروري لمختلف جوانب حياة الإنسان في المدن والأرياف، توزُّعاً غير متجانس بين مناطق العالم المختلفة.

1.9 الخواص الفيزيائية والكيميائية للماء

(Physical and chemical properties of water)

الماء مادة كيميائية فريدة (Water, a unique chemical)

بغية تحقيق فهم جيد للعلاقات البيئية في عالم الماء، سوف نبدأ باستقصاء بعض المبادئ الأساسية للكيمياء الفيزيائية المائية. إن الماء مادة شائعة إلى درجة أنه من السهل نسيان أو إغفال أن له خواصَّ متميزة جداً. فطبيعته الكيميائية تحدِّد طبيعة الأرض وأنواع الحياة التي نشأت عليها. وكثير من خواصه غير مألوف، وحتى إنه فريد، مقارنة بخواص المركَّبات الأخرى ذات الصلة به من خلال مواقع ذراتها في الجدول الدوري. سوف نتحرَّى بعض تلك الخواص في أطوار الماء الثلاثة.



الشكل 4.9: بنية الجليد.

الجليد (Ice)

تتخذ بنية الجليد صيغة حلقات سداسية متجعدة ذات أطوال روابط ومحتويات حرارية مبيَّنة على الشكل 4.9. وتتماسك الجزيئات الإفرادية معاً (في الواقع تبقى متباعدة وفق ما سوف يُوصف لاحقا) بواسطة روابط هدروجين قوية ($\Delta H_{O\cdot H} = 10-40 \text{kJ mol}^{-1}$).

وتبلغ كثافة الجليد $0.917\,kg\,L^{-1}$، وهي أقل من كثافة الماء السائل، وهذا ما يجعله يطفو على سطح بحيرة أو بِركة. وتؤثِّر هذه الخاصية الهامة في البيئة بطرائق كثيرة في المناطق ذات المناخ البارد. ويساوي المحتوى الحراري لانصهاره $6.02\,kJ\,mol^{-1}$، وهذه قيمة أعلى كثيراً من تلك التي لمعظم الأجسام الصلبة الأخرى. ويُعتبر هذا، جزئياً، سبب انخفاض تفاوتات درجات الحرارة في فصل الشتاء في المناطق المجاورة لكتل الماء الكبرى.

الماء السائل، وتغيُّرات كثافته مع تغيُّر درجة الحرارة

(Liquid water-density changes with temperature)

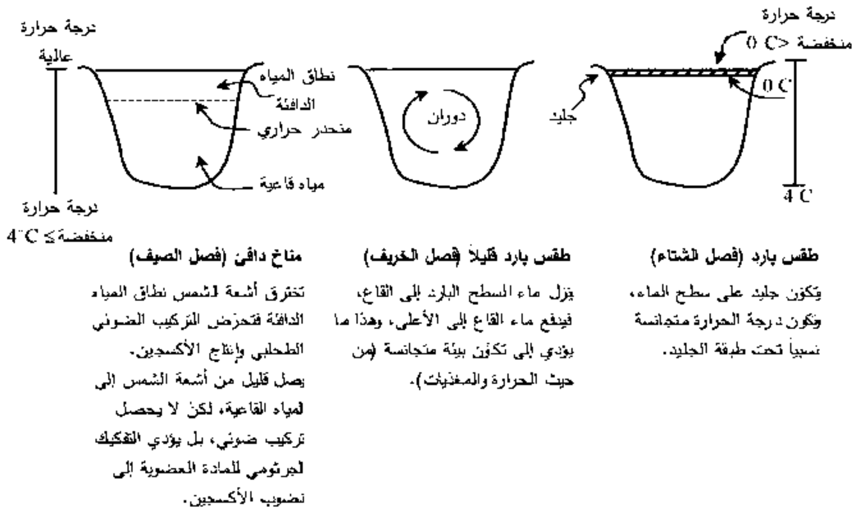
عندما ينصهر الجليد، ينكسر نحو 12% من روابط الهدروجين فقط، وهذا ما يشير إلى أن الماء السائل عند $0^\circ C$ يحتفظ بجزء كبير من بنية الجليد. ووفقاً لما ذكرناه آنفاً، تُبقي روابط الهدروجين جزيئات الماء متباعدة عن بعضها البعض، ويكون انكسار الروابط المحدود عند الانصهار كافياً لجعل الجزيئات الإفرادية تقترب من بعضها البعض. وهذا هو سبب كون كثافة الماء عند $0^\circ C$ أكبر من كثافة الجليد. وحينما يُسخَّن الماء ضمن مجال طوره السائل، يُؤثِّر عاملان متضاربان في كثافته. أحدهما هو حصول مزيد من تكسُّر روابط الهدروجين (يُقدَّر أن 8% من التكسُّر تحصل بين $0^\circ C$ و $100^\circ C$، وهذا ما يترك 80% من الروابط سليمة في الماء السائل عند غليانه)، وهذا ما يؤدي إلى زيادة الكثافة. والثاني هو أن ازدياد درجة الحرارة يُكسِب الجزيئات طاقة حركية أكبر، وهذا ما يؤدي إلى تمدده الحراري ومن ثمَّ إلى انخفاض كثافته. ويُهيمن العامل الأول بين $0^\circ C$ و $4^\circ C$، ويُهيمن الثاني بين $4^\circ C$ و $100^\circ C$. وتكون المحصِّلة النهائية لهما أن كثافة الماء تأخذ قيمتها العظمى عند $4^\circ C$ تقريباً.

تؤدي علاقات الكثافة تلك إلى أنماط معينة من سلوك الماء في البحيرات وغيرها من التجمُّعات المائية التي تتعرض إلى تغيُّرات حرارية موسمية كبرى (الشكل 5.9):

- في أثناء فصل الصيف الدافئ، تتكوَّن في البحيرات بنية مستقرة ذات هيئة ثلاثية الطبقات (طبقة المياه الدافئة epilimnion، ونطاق المنحدر الحراري thermocline (metalimnion)، ونطاق المياه الدافئة hypolimnion) مشابهة

لتلك الموجودة في المحيطات التي ذكرناها سابقاً. وتنخفض درجة الحرارة مع ازدياد العمق في طبقة المياه الدافئة، لكن عمق هذه الطبقة أصغر كثيراً طبعاً من عمق نظيرتها البحرية. ويعتمد مقدار تغيُّرات درجة الحرارة، ومعه سماكات الطبقات الناتجة، على درجة حرارة الهواء والعوامل المناخية الأخرى، وعلى حجم وعمق البحيرة.

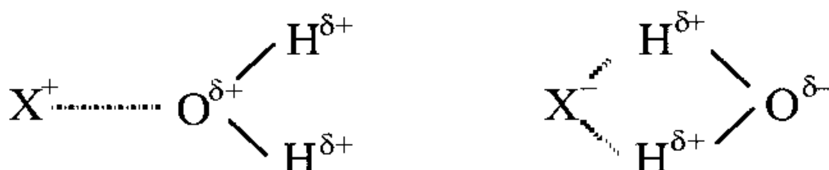
- وعندما ينتهي الفصل الدافئ، وتنخفض درجات الحرارة مدة طويلة، يُصبح الماء السطحي أكثف من الماء الدافئ الذي تحته، ويؤدي هذا إلى نزوله إلى الأسفل حاملاً معه أكسجيناً ومغذيات طازجة، فيندفع بذلك ماء الأعماق إلى الأعلى. وتسبب سيرورة المزج هذه، التي تسمى بالدوران، حدوث أنشطة كيميائية وحيوية مكروية متزايدة.
- ومع استمرار درجات الحرارة بالانخفاض، وبدء موسم من الصقيع الدائم، يتكوَّن في البحيرة نوع جديد من البنية المستقرة (المعكوسة). ففي فصل الشتاء، يطفو الجليد على السطح، ويقع تحته مباشرة ماء تساوي درجة حرارته $0^{\circ}C$ تقريباً، وتزداد درجة الحرارة مع ازدياد العمق حتى تصل إلى قيمة عظمى تساوي $4^{\circ}C$.
- ومع ازدياد درجة الحرارة في الربيع، تحصل جولة أخرى من المزج القوي، وتتكرر الدورة سنوياً.



الشكل 5.9: التغيُّرات الفصلية في الهيئة العمودية لجسم الماء في أجزاء من العالم ذات المناخ المعتدل.

الماء السائل مذيباً (Liquid water as a solvent)

يمتلك الماء قيمتين كبيرتين للعزم الثنائي القطب dipole moment وثابت العزل الكهربائي، وهما من بين أكبر القيم التي تخص السوائل الشائعة. وتجعل هاتان الخاصتان الماء مذيباً (solvent) جيداً لكثير من المواد. وفي الواقع، يُسمى الماء أحياناً بالمذيب العام (universal solvent) لأنه يُذيب عدداً من المواد يفوق عدد ما يُذيبه أي سائل آخر تقريباً. وبسبب قيمة العزم الثنائي القطب الكبيرة للماء (6.1×10^{-30} C m، الوحدة هي كولون متر)، توجِّه جزيئاته نفسها حول الأجناس المتأيِّنة أو المستقطبة مكوِّنة روابط $X...H_2O$ (الشكل 6.9). ونظراً إلى أن تلك هي سيرورة طاقة حرة سالبة، يكون تكوين الروابط بغية إنتاج أجناس مُميَّهة hydrated هو التفاعل المفضل. وعندما يكون ربح الطاقة الناجم عن المزج مع الماء أكبر من الطاقة اللازمة لكسر الروابط الأصلية في المادة الصلبة، تكون تلك المادة قابلة للذوبان. إن كثيراً من المواد المتأيِّنة أو المستقطبة سهل الامتزاج بالماء ويوصف بأنه أليف للماء hydrophilic، في حين أن المواد غير المستقطبة والمحايدة تتصف بمقدرة محدودة على تكوين روابط مع جزيئات الماء المستقطبة، ولذا توصف بأنها نفورة من الماء hydrophobic.



الشكل 6.9: أيونات موجبة وسالبة مُمَيَّهة. تستطيع الجزيئات المستقطبة أيضاً تكوين أجناس مُميَّهة مشابهة. ويحيط عادة أكثر من جزيء واحد من الماء بالموقع المشحون كهربائياً.

الجدول 2.9 خواص الشحنة ونصف القطر للمعادن القلوية في المحاليل المائية.

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
نصف قطر الأيون (pm)	60	95	133	148	169
كثافة الشحنة ($C\,pm^{-1}$)	0.0167	0.0105	0.0075	0.0068	0.0059
نصف القطر المُميَّه (pm)	340	276	232	228	228
رقم التميُّه	23.3	16.6	10.5	10	9.9

ويعتمد عدد جزيئات الماء التي يمكن أن تحيط بأيون، والذي يُمثَّل برقم التميُّه، على عدة عوامل أهمها نسبة الشحنة إلى نصف القطر، وفقا للمبيَّن بالبيانات المُدرجة في الجدول 2.9 للمعادن القلوية.

تجذب الأيونات، التي تكون فيها نسبة الشحنة إلى نصف القطر كبيرة، أي ذات تركيز الشحنة العالي، عدداً أكبر من جزيئات الماء لتحيط بها. وهذا يقود إلى العلاقة العكسية اللافتة بين نصف قطر الأيون ونصف القطر المُميَّه وفقاً للمبين في الجدول 2.9. وهذا ينطوي على مضامين خاصة بمبادلة الأيونات التي تتضمن أيونات مُمَيَّهة والتي تحصل على السطوح الصلبة في عمود الماء. إن نسبة الشحنة إلى نصف القطر في الأيونات المُميَّهة للمعادن القلوية تجعل أيون الرُبيديوم، مثلاً، أكثر انجذاباً إلى المواقع السالبة على الأجسام الصلبة، المعلَّقة أو الراسبة، من أيون الصوديوم.

الماء السائل: التعقيد (Liquid water-complexation)

لذلك تُعتبر الأيونات الحرة الذائبة في الماء، موجبة كانت أم سالبة، أيونات مُميَّهة فعلاً، وتُسمى بالمعقَّدات المائية aquo complexes. ويبقى الماء المتبلور في وضعيته بواسطة تركيب من القوى الكهرساكنة والتكافئية covalent تبعا لخواص الجنس التي يقترن به.

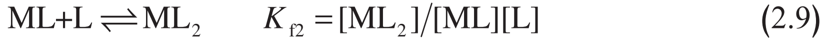
وفي معظم حالات الماء الطبيعي، ثمة كثير من المواد المنحلة التي يمكن أن تعمل ربيطات ligands تُبعِد الماء وتكوِّن معقَّد جديد مع الأيون. هذا يعني أن الرابط بين الأيون والربيطة الجديدة أكثر استقراراً من الرابط الأصلي الخاص بالماء. وفي حالات كثيرة، يتضمن المعقَّد أيوناً معدنياً مركزياً مرتبطاً مع ربيطة عضوية أو لاعضوية واحدة أو أكثر. إن ثمة في الماء الطبيعي طيفاً كاملاً من المواد التي يمكن أن تكون عوامل تعقيد، ومن أمثلتها الكلور والكبريتات، والجزيئات العضوية الصغيرة التي تحتوي على مجموعة أمينية، وجزيئات عضوية أكبر ذات عدة مواقع لتكوين روابط. ويُعدُّ تكوين المعقَّدات سمة هامة من سمات الكيمياء المائية الخاصة بالأيونات المعدنية.

ويُعبَّر عن استقرار المعقَّدات باستعمال ثابت الاستقرار stability constant، الذي يُسمى أيضاً ثابت التكوين formation constant. ثمة نوعان من هذه الثوابت

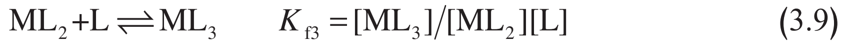
يمكن إيضاحهما بالمثال العام التالي. في المثال، M يمثل أيون معدني، و L هي الربيطة موضع الاهتمام. للتبسيط، حُذفت أدلة الشحنات من فوق رموز الأيونات المعدنية والربيطة (إنْ كانت ذات شحنة). وسوف نفترض أن من الممكن لأربعة جزيئات ربيطات أن ترتبط مع المعدن. ويحصل تفاعل تكوين المعقَّد بطريقة متدرِّجة يوجد فيها لكل خطوة ثابت تكوين K_{f} خاص بها:



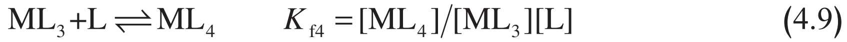
$$\mathrm{M+L \rightleftharpoons ML} \qquad K_{\mathrm{f1}} = \mathrm{[ML]/[M][L]} \qquad (1.9)$$



$$\mathrm{ML+L \rightleftharpoons ML_2} \qquad K_{\mathrm{f2}} = \mathrm{[ML_2]/[ML][L]} \qquad (2.9)$$



$$\mathrm{ML_2+L \rightleftharpoons ML_3} \qquad K_{\mathrm{f3}} = \mathrm{[ML_3]/[ML_2][L]} \qquad (3.9)$$



$$\mathrm{ML_3+L \rightleftharpoons ML_4} \qquad K_{\mathrm{f4}} = \mathrm{[ML_4]/[ML_3][L]} \qquad (4.9)$$

وقيم الــ K_{f} هي قيم ثوابت التكوين المتدرِّج الخطوات. وتصف خطوات التفاعل الأربع التفاعل الكلي الذي يتمثَّل ثابت التكوين الشامل فيه بـــ β_4:



$$\mathrm{M+4L \rightleftharpoons ML_4} \qquad \beta_4 = \mathrm{[ML_4]/[M][L]^4} \qquad (5.9)$$

وفي هذه الحالة، يساوي ثابت التكوين الكلي جداء ثوابت تكوين الخطوات الأربع:

$$\beta_4 = K_{\mathrm{f1}} \times K_{\mathrm{f2}} \times K_{\mathrm{f3}} \times K_{\mathrm{f4}} \qquad (6.9)$$

وفي الحالة العامة، عندما يساوي عدد روابط الربيطات مع أيون المعدن n، يكون ثابت التكوين الشامل:

$$\beta_{\mathrm{n}} = K_{\mathrm{f1}} \times K_{\mathrm{f2}} \times K_{\mathrm{f3}} \cdots \times K_{\mathrm{fn}} \qquad (7.9)$$

ثمة نقطة أخرى يجب تأكيدها هي أن التفاعلات المعطاة تتضمن أن الربيطة تكوِّن سلسلة من المعقَّدات مع أيون معدني حر أو غير معقَّد. وفي الواقع، ووفقاً لما أشرنا إليه آنفاً، يوجد ما يسمّى المعدن غير المعقَّد دائماً على شكل معقَّد مائي، وإضافة الربيطة إلى المعدن تعني عملياً إبعاد جزيء الماء والاستعاضة عنه بربيطة جديدة.

من الواضح أن الربيطة الموجودة في المحيطات بتراكيز كبيرة هي أيون الكلور. لذا توجد بعض المعادن في المحيطات على شكل معقَّدات كلورية في المقام الرئيسي. فالزئبق، على سبيل المثال، يوجد في ماء المحيطات النظيف بتركيز يساوي

$5\times10^{-12}\ mol\,L^{-1}$ تقريباً. ويوصف تفاعل التعقيد بين الزئبق (II) وربيطة الكلور حينئذ بـــ:



$$Hg(H_2O)_6^{2+}(aq) + 4Cl^-(aq) \rightleftharpoons Hg(H_2O)_2\,Cl_4^{2-} + 4H_2O \qquad (8.9)$$

يساوي ثابت التوازن في هذا التفاعل 1.3×10^{15}، ومن المعروف أن الجنس الرباعي الكلور في مياه البحر يمثِّل صيغة رئيسية للزئبق (II).

ويمكن لكثير من الربيطات الأخرى أن تكون موجودة، وذلك اعتماداً على نوع الماء موضع الاهتمام. فالمواد العضوية القابلة للانحلال في الماء، ومنها أيونات السترات (الليمونات) citrate أو الجزيئات الكبيرة التي تنجم عن تفكُّك نُسُج النباتات والحيوانات، يمكن أن تكون ربيطات. وفي حالات أخرى، تكوِّن المواد العضوية (ومنها حمض ثلاثي الخل النتريلي nitrilotriacetic acid الذي يُستعمل أحياناً مُطرِّياً للماء في المنظِّفات) أو غير العضوية (ومنها الفوسفات الذي يُستعمل أيضاً منظِّفاً أو سماداً) التي تنجم عن أنشطة بشرية معقَّدات مع المواد المنحلة. ويعتمد مدى وطبيعة تكوين المعقَّد على خواص الذرة المركزية، وعلى توفُّر وتركيز الربيطات المحتملة. في الفصل الثالث عشر سوف نستعرض الجوانب الكمية (في حالة التوازن) لهذه المعقَّدات.

الماء السائل: الخواص الحمضية القاعدية

(Liquid water-acid-base properties)

الماء هو مادة متذبذبة amphiprotic ويخضع إلى التحلُّل البروتوني الذاتي autoprotolysis لتكوين أيون الهدرونيوم hydronium وأيون الهدروكسيل. ويعتمد ثابت التحلُّل البروتوني الذاتي (K_{auto} أو K_W) على درجة الحرارة:



$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_W = 1.01\times10^{-14},\ 25^\circ C \qquad (9.9)$$

ونظراً إلى أن الناتجين H_3O^+ و OH^- نفسيهما مُميَّهان، فإن أفضل تمثيل للــ H_3O^+ قد يكون $H_3O(H_2O)_3^+$، ومع ذلك سوف نستعمل هنا الصيغة البسيطة.

أما عامل حموضة الماء الطبيعي، الذي يتساوى فيه تركيزاً أيون الهدرونيوم وأيون الهدروكسيل ويأخذان القيمة $10^{-7}\ mol\,L^{-1}$، فيساوي 7.0 عند $25^\circ C$. إن معظم البيئات المائية المُضيفة هي تلك التي يقع عامل حموضتها ضمن وحدة، أو وحدتين أحياناً،

من هذه القيمة. ونظراً إلى أن النقل البروتوني الذاتي هو سيرورة ماصّة للحرارة، فإن مدى حدوثه يعتمد على درجة الحرارة.

المثال 1.9 **عامل حموضة الماء الطبيعي عند نقطة التجمُّد**

تساوي قيمة K_W عند درجة الصفر المئوية 1.148×10^{-15}:

$$K_W = [H_3O^+][OH^-]$$

وفي الماء الطبيعي:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = x$$

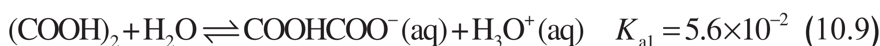
$$x = (1.148\times10^{-15})^{1/2}$$

$$x = [H_3O^+] = 3.39\times10^{-8}$$

ومنه:

$$pH = -\log[H_3O^+] = 7.47$$

ونظراً إلى أن الماء متذبذب، فإنه يستطيع قبول البروتونات من مواد أخرى وإعطاءها إياها، ولذا يعمل عمل أساس أو حمض برونستيد (Brønsted) بوجود مُعطي أو مستقبل بروتونات. على سبيل المثال، حمض الحمَّاض oxalic acid والحموض الكربوكسيلية، وهي نواتج تفكُّك مواد عضوية طبيعية، تُعتبر مصدراً لتحميض الماء بتفاعلات من قبيل:



$$(COOH)_2 + H_2O \rightleftharpoons COOHCOO^-(aq) + H_3O^+(aq) \quad K_{a1} = 5.6\times10^{-2} \quad (10.9)$$



$$COOHCOO^-(aq) + H_2O \rightleftharpoons (COO^-)_2(aq) + H_3O^+(aq) \quad K_{a2} = 5.2\times10^{-5} \quad (11.9)$$

إن أيون الحمَّاضات (oxalate) السالب المضاعَف الشحنة هو الصيغة الرئيسية لهذا الجزيء في معظم حالات الماء الطبيعي. ويمكن أيضاً لمُعطِيات بروتونات أخرى، من مصادر طبيعية أو أنشطة بشرية، أن تُسهم في جعل الماء حامضاً قليلاً.

وعندما يكون عامل حموضة الماء أكبر من 7.0، فإن ذلك ينجم عن أجناس كربونات منحلة فيه من أصل جيولوجي طبيعي. على سبيل المثال، يساوي عامل حموضة ماء البحر 8.2. لكن القلوية الزائدة (عامل حموضة أكبر) في التجمُّعات المائية أقل شيوعاً.

الماء السائل: خواص الاختزال والأكسدة
(Liquid water-redox properties)

تؤدي تفاعلات الأكسدة والاختزال أيضاً دوراً هاماً في كيمياء الماء. ويتصف الماء بخواص اختزال وأكسدة تُحدِّد حدَّي الكمون potential العلوي والسفلي لتفاعلات اختزال وأكسدة المواد الأخرى التي توجد في المحلول المائي. إن أكسدة الماء تؤدي إلى تكوُّن الــ O_2:



$$2H_2O \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \qquad (12.9)$$

وبناء على معادلة نِرْنست Nernst، يُعطى كمون نصف التفاعل هذا بدلالة pH بــ:

$$E = 1.23 - 0.0591\,\text{pH} \qquad \text{عند } 25^\circ\text{C} \qquad (13.9)$$

وفي ظروف الاختزال الشديد، يتفكَّك الماء معطياً هدروجيناً:



$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq) \qquad (14.9)$$

وعلاقة الكمون بعامل الحموضة في هذا التفاعل هي:

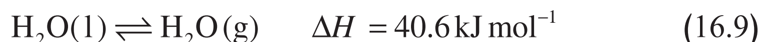
$$E = -0.0591\,\text{pH} \qquad \text{عند } 25^\circ\text{C} \qquad (15.9)$$

حين رسم منحنيات تُري تغيُّر الكمون مع تغيُّر عامل الحموضة تبعاً للمعادلتين 13.9 و15.9، تحدِّد العلاقتان الخطيتان منطقة استقرار الماء (الشكل 7.9).

لا يستطيع الوجودَ ضمن منظومة مائية إلا الأجناس التي تقع خواص الكمون وعامل الحموضة العائدة لها في منطقة الماء المستقر. وسوف نقدِّم مزيداً من المناقشة لهذا الموضوع الهام في الفصل العاشر.

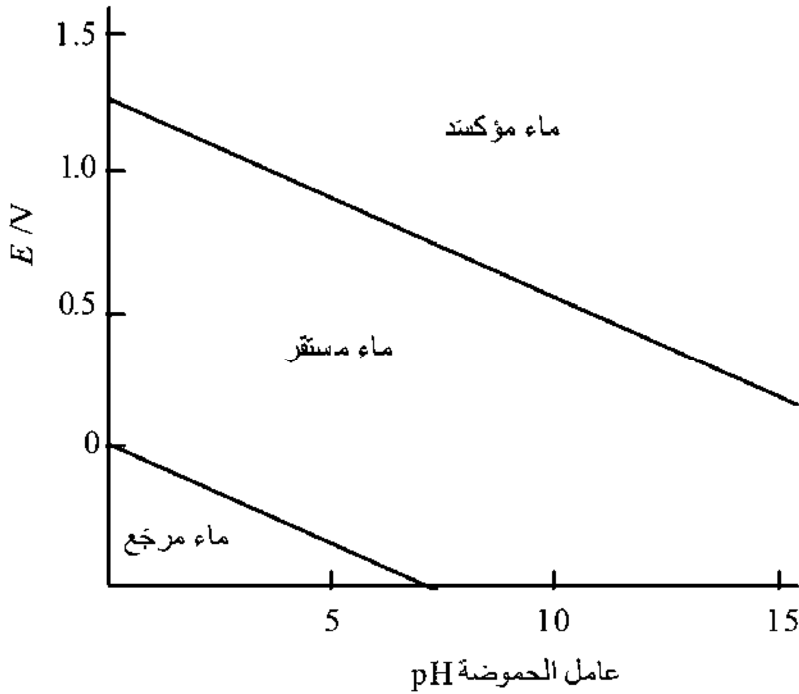
بخار الماء **(Water vapour)**

تُعتبر قيمة المحتوى الحراري لتبخُّر الماء المعطاة في المعادلة 16.9 أعلى قيمة بين القيم العائدة إلى جميع السوائل الشائعة، وهذا يعني أن مقداراً كبيراً من الحرارة يُستهلك في تبخير الماء:



$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g) \qquad \Delta H = 40.6\,\text{kJ mol}^{-1} \qquad (16.9)$$

وحين حصول التبخر، تتكسر روابط الهدروجين السليمة المتبقية، والتي تساوي 80% من الروابط الكلية، فلا تبقى ثمة بنية مترابطة في طور البخار. إن قيمة المحتوى الحراري الكبيرة تساهم في استقرار درجة الحرارة في المناطق الواقعة فوق التجمُّعات المائية الكبيرة أو بجوارها.



الشكل 7.9: استقرار الماء وفقاً للعلاقة بين الكمون وعامل الحموضة.

يتحدَّد تغيُّر ضغط بخار الماء بالمعادلة 16.9 وبعلاقته بدرجة الحرارة، ويتضمن الجدول 3.9 قيم الضغط المقابلة لدرجات حرارة مختلفة. عند درجة حرارة تساوي $20^{\circ}C$، وضغط يساوي 101 kPa، ورطوبة تساوي 100%، تُعطى نسبة مزج الماء في الجو بالعلاقة:

$$\frac{2.3\text{kPa}}{101\text{kPa}}\times 100\% = 2.3\%$$

ونظراً إلى حركة الكتل الهوائية عمودياً وأفقياً، نادراً ما تكون المعادلة 16.9 في حالة توازن. لذا تكون تراكيز بخار الماء الفعلية في الجو أقل من القيمة التي يحصل عندها التوازن. تساوي القيمة الوسطى لتركيز بخار الماء في جو الأرض نحو 1%، إلا أن قيمه الفعلية تتغير كثيراً مكانياً وزمنياً.

الجدول 3.9 ضغط بخار الماء بدلالة درجة الحرارة

درجة الحرارة (°C)	$(P_{vap}(H_2O/pa)$
0	6.1×10^2
5	8.7×10^2
10	1.2×10^3
15	1.7×10^3
20	2.3×10^3
25	3.2×10^3
30	5.6×10^3

النقطة الرئيسية 2.9 يُعتبر الماء مادة كيميائية فريدة من حيث خواصها الفيزيائية والكيميائية. وتمثِّل خواصه الفيزيائية عاملاً رئيسياً مسؤولاً عن تغيُّرات المناخ. وتحدِّد خواصه الحمضية القاعدية، والإرجاعية المؤكسدة، والمذيبة الطريقة التي تنتقل بها العناصر وتصبح متاحة للتأثير المتبادل مع المكوِّنات الأخرى للبيئة الحية وغير الحية.

2.9 وحدات التركيز المستعملة للمحاليل المائية

(Concentration units used for aqueous solutions)

تُستعمل في إحدى الطرائق الأساسية والشديدة الأهمية، التي يستعملها الكيميائيون للتعبير عن تراكيز المواد في المحاليل المائية، وحدات قائمة على المولية. يحتوي ماء البحر على نحو 1.97% وزن/ حجم من الكلور (% وزن / حجم = كتلة مقدَّرة بالغرام

لكل 100 mL من المحلول)، أي إنه محلول يساوي تركيز الأيونات فيه $0.556\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$.

وفيما يخص العناصر أو المركَّبات الموجودة بمستويات أقل، من المفيد التعبير عن التراكيز بوحدتَي المكرو مول والنانو مول. ومن القيم التي يُمكن الاستشهاد بها تراكيز الزنك التي تقع بين $15\,\mathrm{nmol\,L^{-1}}$ و $6.7\,\mathrm{\mu mol\,L^{-1}}$ في نهر تويوهيرا باليابان[1]، وقد وُجِدت القيم الكبيرة في عينات أُخذت من مناطق ضمن حدود مدينة سابُرو.

ومن الشائع أيضاً التعبير عن التراكيز المنخفضة التي من قبيل تراكيز الزنك السابقة بوحدة الجزء من مليون ppm، أو الجزء من مليار ppb، أو الجزء من ترليون ppt. ومع أن هذه الوحدات كثيرة الاستعمال، فإن ثمة عدة مشاكل تنجم عن ذلك الاستعمال يجب تذكُّرها. فأولاً، من الضروري جداً فهم أن ثمة فارقاً كبيراً بين الوحدات التي من قبيل ppm التي تطبَّق على محاليل مائية وppmv التي تُستعمل في كيمياء الجو.

عند التعامل مع محاليل مائية، تُعتبر الوحدة ppm مكافئة لغرامات من المادة المحلولة في مليون ميلِّي لتر من المحلول، أي إنها مماثلة لـــ $\mathrm{\mu g\,mL^{-1}}$ أو $\mathrm{mg\,L^{-1}}$. تنطوي هاتان الوحدتان على أن كثافة الماء تساوي $1.00\,\mathrm{kg\,L^{-1}}$. وهذه فرضية جيدة عادة للبحيرات والأنهار ومصادر المياه العذبة الأخرى، لكنها ليست صحيحة في حالة المحيطات حيث تساوي الكثافة $1.025\,\mathrm{kg\,L^{-1}}$ عند $15^{\circ}\mathrm{C}$. لذا يُفضَّل تحديد وحدات التركيز بطريقة لا لُبْس فيها باستعمال كتلة للحجم أو كتلة للكتلة. لقد تبيَّن من دراسة للمعادن في النهر الأصفر في الصين[2] أن تراكيز الزنك فيه تختلف من $60\,\mathrm{ng\,kg^{-1}}$ بعيدا في الداخل حتى $352\,\mathrm{ng\,kg^{-1}}$ بالقرب من مصبه في بوهاي. باستعمال هذا النوع من الوحدات ليس ثمة من ارتياب في تغيُّرات الكثافة حين الانتقال من الماء العذب إلى الماء المالح.

والمشكلة الأخرى في وحدات أجزاء المليون تأتي من الارتياب الكامن في اختيار جنس معين لحساب الكتلة. سوف نوضِّح هذه النقطة بمثال. يُطابق تركيزٌ يساوي 10

---

1 H. Sakai, Y. Kojima, and K. Saito, "Distribution of Heavy Metals in Water and Sieved Sediments in the Toyohira River," *Water Research*, vol. 20 (1986), p. 559.

2 J. Zhang and W. W. Huang, "Dissolved Trace Metals in the Huanghe: The Most Turbid Large River in the World," *Water Res*earch, vol. 27 (1993), p. 1.

ppm لأيونات الأمونيوم في محلول تركيزاً مولياً يساوي $5.56\times10^{-4}\ \text{mol}\ NH_4^+\ L^{-1}$ حُسِب بالطريقة التالية:

$$10\ \text{ppm} = 10\ \text{mg}\ NH_4^+\ L^{-1} = 10\times10^{-3}\ \text{g}\ NH_4^+\ L^{-1}$$

$$= 10\times10^{-3} \div 18.0\ \text{mol}\ NH_4^+\ L^{-1}$$

$$= 5.56\times10^{-4}\ \text{mol}\ NH_4^+\ L^{-1}$$

في تفاعل هام يسمى النترتة (سوف ندرسه بالتفصيل في الفصل الخامس عشر)، يمكن أكسدة الأمونيوم لتكوين النترات. ويقتضي كون أمثال التفاعل صحيحة أن يُصبح كل أيون أمونيوم أيون نترات. باستعمال وحدة الـــ ppm، هذا يُعطي:

$$5.56\times10^{-4}\ \text{mol}\ NH_4^+\ L^{-1} = 5.56\times10^{-4}\ \text{mol}\ NO_3^-\ L^{-1}$$

$$= 5.56\times10^{-4}\times62\times10^{3}\ \text{mg}\ NO_3^-\ L^{-1} = 34\ \text{ppm}\ NO_3^-$$

من الواضح أن القيمة الكبيرة للنترات المقدَّرة بـــ ppm مقارنة بالأمونيوم ليست ناجمة عن أن أجناساً أخرى تحتوي على النتروجين قد تكوَّنت، بل ببساطة عن اختلافات الكتلة المولية لجنسَي النتروجين. يمكن تجنب اللبْس الناجم عن هذه الاختلافات الجلية بالتعبير عن التركيز في كلتا الحالتين بدلالة النتروجين وحده. عندئذ تساوي النتيجتان 7.7 ppm بدلالة النتروجين .

المثال 2.9 **تركيز النترات بدلالة NO_3^- و N**

يحتوي ماء على $34\ \text{ppm}\ NO_3^-$:

$$34\ \text{ppm}\ NO_3^- = 34\ \text{mg}\ NO_3^-\ L^{-1}$$

$$= 34\times14/62\ \text{mg}\ N\ L^{-1}$$

$$= 7.7\ \text{mg}\ N\ L^{-1}$$

$$= 7.7\ \text{ppm}\ N$$

طبعاً، لن يكون ثمة أي لُبْس من هذا النوع إذا استُعملت الوحدات المولية، فتركيز النتروجين يبقى مساوياً $0.56\,\text{mmol}\,\text{L}^{-1}$، سواء أكان الجنس أمونيوم أم نترات.

ومن المحدوديات الأخرى المقترنة باستعمال وحدات الأجزاء من مليون أنها لا تُشير إلى تركيز المجموعات المتفاعلة. على سبيل المثال، يمكن لتركيز الكربون العضوي الكلي في جدول في غابة أن يساوي $9.0\,\text{ppm}\,(=9.0\,\text{mg}\,\text{L}^{-1})$.

فإذا كانت المادة العضوية التي يجري قياس تركيزها بمعظمها فضلات نباتية متحلِّلة في التربة، فإنها سوف تحتوي على مجموعات وظيفية من قبيل الحموض الكربوكسيلية التي تستطيع تكوين معقَّدات مع المعادن، ولذا تُحسِّن انحلال المعدن في الماء (وهو موضوع سوف نناقشه في الفصل 12). وقد استُنتِج في دراسة أن تركيز مجموعات الكربوكسيلات الوظيفية في الغرام من مادة دُبالية humic material منحلة في الماء يساوي نحو $4\,\text{mmol}\,\text{g}^{-1}$ من مادة الدُبال. بافتراض نسبة كربون مئوية في الفضلات النباتية المتحلِّلة تساوي 50%، يمكن التعبير عن الكربون العضوي الكلي ذي التركيز 9.0 ppm بالطريقة التالية:

$$9.0\,\text{mg carbon}\,\text{L}^{-1} = 9.0\times10^{-3}\times100/50\ \text{g humic material}\,\text{L}^{-1}\ \text{water}$$

$$= (9.0\times10^{-6}\times100/50\ \text{g humic material}\,\text{L}^{-1})\,4\times10^{-3}\ \text{mol carboxylate}$$

$$\text{groups}\ \text{g}^{-1}\ \text{humic material}$$

$$= 8\times10^{-3}\ \text{mol carboxylate groups}\,\text{L}^{-1}\ \text{water}$$

يمكن استعمال طريقة وصف تركيز مجموعات الكربوكسيلات هذه للقيام بوصف سهل لسلوك الماء الحمضي القاعدي والتعقيدي.

المثال 3.9 وحدات تركيز المادة العضوية المنحلة

تحتوي عيّنة من الماء الطبيعي على $2.2\,mg\,L^{-1}$ من مادة عضوية منحلة. وتتألف المادة العضوية من كثير من الأجناس الكبيرة الجزيئات بتركيب وسطي هو $C_{38}H_{43}O_{25}N_2S_1$. احسب التركيز مقدَّراً بـــ $mol\,L^{-1}$ و ppm (C).

من صيغة التركيب الوسطي، تساوي الكتلة المولية للمادة العضوية $955\,g\,mol^{-1}$. لذا يُحسب التركيز المولي وفق ما يلي:

$$2.2\times10^{-3}\,g\,L^{-1} / 955\,g\,mol^{-1} = 2.3\times10^{-6}\,mol\,L^{-1}$$

وتساوي نسبة كتلة الكربون في الصيغة المعطاة:

$$38\times12 / 955 = 0.48$$

أي إن $2.2\,mg\,L^{-1}$ من المادة العضوية يكافئ $0.48\times2.2 = 1.1\,mg\,L^{-1}$ من الكربون في المادة العضوية.

لاحظ أن التركيزين المقدَّرين بـــ ppm و $mg\,L^{-1}$ متكافئان، ولذا يساوي التركيز 1.1 ppm من الكربون.

سؤال فرمي

في بعض فصول السنة، يصب نهر الأمازون أكثر من 100 ألف متر مكعب من الماء في الثانية في المحيط الأطلسي. خمِّن عدد جزيئات هذا الماء التي توجد في كأس من الماء يُملأ من صنبور في طوكيو بعد حصول التوزُّع المتجانس لما يُصب في ثانية واحدة في المحيط بواسطة الدورة المائية في الكرة الأرضية خلال مدة طويلة من الزمن.

إنه سؤال عملي ومنطقي، إلا أن السؤال الذي يُطرح أحياناً لا يهتم بالماء، بل بجزيئات ملوِّث معين موجودة في الماء. ما هي المشكلة الإضافية في السؤال المعدَّل؟

النقطة الرئيسية 3.9 يُستعمل طيف واسع من وحدات التركيز للتعبير عن تراكيز المواد المنحلة في الماء. وفي الدراسات الكيميائية، تُعتبر الوحدات المولية هي الملائمة. وتقوم وحدات المكوِّنات الضئيلة التي من قبيل الـــ ppm و ppb على نسب كتلية، ولذا يجب استعمالها بحذر.

مراجع للاستزادة (Additional Readings)

1. Benjamin, M. M. *Water Chemistry*. New York: McGraw-Hill, 2003.
2. Drever, J. R. *The Geochemistry of Natural Waters*. 2nd ed. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, Inc., 1988.
3. Libes, Susan M. *An Introduction to Marine Biogeochemistry*. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1992.
4. Stumm, Werner and James J. Morgan. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1996. (Environmental Science and Technology)

مسائل (Problems)

1. استعمل الشكل 4.1 لتقدير مدة مكوث الماء في المحيط، وبيِّن القيود التي تؤثِّر في تفسير النتيجة.

2. وُجِد أن تركيز التيتانيوم في جنوب المحيط الهادئ بالقرب من جزيرة فيجي يساوي $3.0\times10^{-9}\ \text{mol L}^{-1}$. احسب التركيز بـــ ppm أو ppb أو ppt وفقاً لما تراه مناسب.

3. يساوي تركيز الذهب الوسطي في المحيطات نحو $2\times10^{-11}\ \text{mol L}^{-1}$. احسب كتلته الكلية مقدَّرة بالطن.

4. الأيونات السالبة والموجبة الرئيسية في بحيرة هورون، وهي واحدة من البحيرات الكبرى في أمريكا الشمالية، هي كربونات الهدروجين والكالسيوم. ويساوي تركيز الأولى $1.05\,mmol\,L^{-1}$ تقريباً. احسب كتلة كربونات الكالسيوم الصلبة التي تتبقى إذا تبخَّر $250\,mL$ من ماء البحيرة حتى الجفاف.

5. تساوي قيم K_W ما يلي: 0.67×10^{-14} عند $20^{\circ}C$، و 1.01×10^{-14} عند $25^{\circ}C$، و 1.45×10^{-14} عند $30^{\circ}C$. احسب قيمة K_W عند $10^{\circ}C$ وحدِّد عامل حموضة الماء الصافي عند درجة الحرارة تلك.

6. تساوي تراكيز الأيونات الموجبة والسالبة (مقدَّرة بـــ $\mu mol\,L^{-1}$) في عيّنة من الماء العذب ما يلي:

Cl^-	120	Na^+	33
NO_3^-	13	K^+	4
HCO_3^-	270	Mg^{2+}	31
CO_3^{2-}	0.67	Ca^{2+}	160
SO_4^{2-}	11		

قارن تركيزي الشحنتين الموجبة والسالبة الكليتين في المحلول. افترض أن الفرق ناجم عن أيون هدرينيوم أو هدروكسيل، واحسب عامل الحموضة.

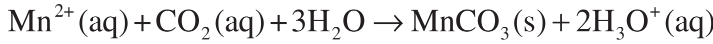
7. الأيونات الرئيسية في ماء البحر وتراكيزها (مقدَّرة بـــ $mmol\,L^{-1}$) هي:

K^+	10	Na^+	470
Ca^{2+}	10	Mg^{2+}	53
SO_4^{2-}	28	Cl^-	547
$HCO_3^- + CO_3^{2-}$	x	Br^-	1

افترض أن شحنات هذه الأجناس متوازنة، واحسب تركيز الشحنة السالبة الخاصة بجنسَي الكربونات. إذا كان عامل الحموضة يساوي 8.2، احسب تركيز كلٍّ من جنسَي الكربونات.

8. يساوي تركيز حديد المحيطات في ماء السطح نحو 1×10^{-4} ppm وفي مياه الأعماق 4×10^{-4} ppm. وتساوي القيم المناظرة الخاصة بالألمنيوم 9.7×10^{-4} ppm و 5.2×10^{-4} ppm. لماذا كانت هذه التراكيز منخفضة بهذا القدر؟ لماذا كانت نسبة التركيز عند السطح إلى التركيز في الأعماق أصغر من 1 للحديد وأكبر من 1 للألمنيوم؟

9. يمكن للمنغنيز أن يترسَّب بالصيغة $MnCO_3$ من محلول مائي وفق التفاعل التالي:



$$Mn^{2+}(aq) + CO_2(aq) + 3H_2O \rightarrow MnCO_3(s) + 2H_3O^+(aq)$$

ويساوي ناتج الانحلال K_{sp} solubility product لكربونات المنغنيز (II) 5.0×10^{-10}. استعمل هذه القيمة وقيماً ثابتة توازن منظومة الكربونات لتحديد عامل الحموضة الأصغري اللازم لترسيب كربونات المنغنيز (II) من محلول يحتوي على $1.0\times10^{-3}\ mol\,L^{-1}$ من أيونات المنغنيز (II). افترض أن ثاني أكسيد الكربون المائي في حالة توازن مع ثاني أكسيد الكربون الجوي.

10. فيما يلي العوامل المحدِّدة لتوفُّر العناصر المختلفة:

- توفُّر الأكسجين للحديد،
- تركيز الكبريتيد للزنك،
- عامل حموضة المحلول للكروم والسليكون،
- تركيز الكربونات للكالسيوم
- عوامل الامتصاص للنحاس.

اشرح المغزى الكيميائي والبيئي لهذه العوامل.

الفصل العاشر

توزُّع الأجناس في المنظومات المائية

(Distribution of Species in Aquatic Systems)

المواضيع المشمولة

مخططات المتغيِّر الواحد

- مخططات المتغيِّرين
- قضايا الأكسدة والإختزال (Redox) في كيمياء الماء
- مخططات عامل الحموضة بدلالة عامل النشاط الإلكتروني p*E*/pH

أشرنا في بداية الكتاب إلى أن الوصف الدقيق لتركيب كيميائي في حيّز بيئي ما يتطلب معرفة صيغ أو جنس مادة كيميائية معينة. والألمنيوم هو مثال جيد لعنصر تُعتبر المعلومات عن أنواع أجناسه هامة جداً. ففي الماء الذي يقل عامل حموضته عن نحو 5، الصيغة الرئيسية للألمنيوم هي أيون الــ Al^{3+} الحر (المُميَّه)، وهذه صيغة تستهلكها النباتات والحيوانات وتنجم عنها مفاعيل سامة أحياناً. وفي الماء ذي القلوية القليلة إلى حدٍّ ما، الصيغ الشائعة هي أنواع هدروكسي منزوعة البروتونات جزئياً أو معقَّدات ذات ربيطات عضوية. لكن الصيغ المعقَّدة ليست متوفِّرة للتناول الحيوي بتلك الدرجة من السهولة، وهي أقل سمِّية أيضاً. وثمة أنواع مشابهة من صيغ العناصر والمركَّبات الأخرى، ويمكن أن يكون لتوزُّع الأجناس في كل حالة مفعول كبير في سلوكها البيئي.

يعتمد توزُّع أجناس عنصر أو مركَّب ما على طبيعته الكيميائية وعلى طبيعة الظروف البيئية التي يوجد فيها أيضاً. إن من الممكن دائماً حساب الصيغ التي يمكن أن توجد، أو التنبؤ بها، بافتراض توفُّر البيانات التحليلية المناسبة والثوابت الترموديناميكية اللازمة. ومن الافتراضات الأخرى التي توضع عادة أن التوزُّع لا يتأثَّر بمعدل التفاعل، أي إنه يكون في حالة توازن ترموديناميكي. ولإجراء الحسابات التفصيلية، يجب استعمال الأنشطة بدلاً من التراكيز، إلا أن هذا يتطلب معرفة التركيب الأيوني الكامل للمحلول. ونظراً إلى أننا ندرك أن الفرضية التبسيطية، القائلة بأن النشاط والتركيز متكافئان، تؤدي إلى خطأ في الحساب، فقد اخترنا استعمال التراكيز في معظم الحالات في هذا الكتاب. وقد قمنا بذلك لتجنب جعل العلاقات المعقدة تبدو أكثر تعقيداً. يُضاف إلى ذلك أن الأخطاء الناجمة عن إهمال معاملات الأنشطة هي في كثير من الحالات أصغر من تلك الناتجة من الارتيابات الموجودة في البيانات المتاحة عن المواد البيئية المتعددة المكوِّنات.

ثمة عادة حالتان من الحساب:

- حسابات تفصيلية إفرادية تخص مجموعة معينة من الظروف، ومن أمثلتها حساب نسبة جنس حمضي موجود بصيغة غنية بالبروتونات، أو نسبة فقيرة بالبروتونات عند عامل حموضة معين.

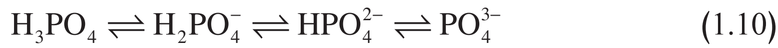
- ومخططات تبيِّن كيفية تغيُّر توزُّعات الأجناس مع تغيُّرات الظروف. وبعد إعداد هذه المخططات، تصبح طرائق حساب الحالات المختلفة واضحة. إن ثمة أنواعاً كثيرة من مخططات التوزُّع، وسوف ننظر في رسم عدة أنواع منها ونتحرَّى كيفية تفسيرها، وذلك من خلال استعراض بعض الأمثلة البيئية الهامة.

النقطة الرئيسية 1.10 يعتمد السلوك البيئي لعنصر أو مركَّب في جنس معين على الصيغة الفعلية، لذلك الجنس. وفي البيئة المائية، يعتمد توزُّع الجنس على عدد من العوامل، منها طبيعة المادة الكيميائية، وعلى الظروف البيئية. وبغية تحديد توزُّع أجناس مادة معيّنة، من المعتاد افتراض أن جميع الصيغ في حالة توازن مع محيطها. يُضاف إلى ذلك أنه غالباً ما يُفترض أن تركيز الجنس ونشاطه متكافئان.

1.10 المخططات وحيدة المتغيِّر (Single variable diagrams)

أجناس الفوسفات (Phosphate species)

المخطط ذو المتغيِّر الوحيد هو رسم بياني لأحد أوجه تركيز الجنس (محور التراتيب أو العيْنات) بوصفه تابعاً لمتغيِّر معين من قبيل عامل الحموضة، أو حالة الاختزال والأكسدة، أو تركيز ربيطة تعقيد معيّنة (محور الفواصل أو السينات). وإحدى الحالات الشهيرة المفيدة في وصف كيمياء جنس يتصف بسلوك حمضي قاعدي هي المخطط ألفا (α)، أي التركيز النسبي لجنس معين بدلالة عامل الحموضة pH. والمثال الجيد لهذه الحالة هو منظومة الفوسفات. يوجد الفوسفور في الماء بوصفه جنسَ الفوسفور P(V) حصرياً تقريباً، وخاصة في صيغ الأورتوفوسفات orthophosphate:



$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} \qquad (1.10)$$

لحساب توزُّع هذه الأجناس الأربعة بوصفه تابعاً لعامل الحموضة، نحتاج فقط إلى قيم ثوابت تفكُّك الحمض المعطاة في الجدول 1.10 وفي الملحق ب−4 أيضاً. تُطبَّق ثوابت التوازن هذه على التفكُّك المتتالي لبروتونات الحمض الثلاثة، وعلى محلول مائي عند $25^\circ C$. على سبيل المثال، يُقرَّب ثابت التفكُّك الأول في التفاعل 1.10 بالعلاقة التالية:

$$K_{a1} = \frac{[H_2PO_4^-][H_3O^+]}{[H_3PO_4]} \qquad (2.10)$$

الجدول 1.10 ثوابت التفكُّك الحمضي لحمض الفوسفور

	K_a	pK_a
التفكُّك الأول	7.1×10^{-3}	2.15
التفكُّك الثاني	6.3×10^{-8}	7.20
التفكُّك الثالث	4.2×10^{-13}	12.38

وتُعطى نسبة الــ H_3PO_4 غير المتفكِّك في محلول يحتوي على جنس الفوسفات بـــ:

$$\alpha_{H_3PO_4} = \frac{[H_3PO_4]}{[H_3PO_4]+[H_2PO_4^-]+[HPO_4^{2-}]+[PO_4^{3-}]} = \frac{[H_3PO_4]}{C_p} \qquad (3.10)$$

C_p هو التركيز الكلي لأجناس الأورتوفوسفات الأربعة جميعاً. وتُعطى نسب الأجناس الأخرى بـــ:

$$\alpha_{H_2PO_4^-} = \frac{[H_2PO_4^-]}{C_p} \qquad (4.10)$$

$$\alpha_{HPO_4^{2-}} = \frac{[HPO_4^{2-}]}{C_p} \qquad (5.10)$$

$$\alpha_{PO_4^{3-}} = \frac{[PO_4^{3-}]}{C_p} \qquad (6.10)$$

يمكن إعادة ترتيب معادلات ثوابت التفكُّك الثلاثة، بحيث تُعطي تركيز كل الأجناس بدلالة $[H_3PO_4]$ و $[H_3O^+]$:

$$[H_2PO_4^-] = \frac{K_{a1} \times [H_3PO_4]}{[H_3O^+]} \qquad (7.10)$$

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{K_{a1} \times K_{a2} \times [H_3PO_4]}{[H_3O^+]^2} \qquad (8.10)$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3} \times [H_3PO_4]}{[H_3O^+]^3} \qquad 9.1)$$

$$C_p = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

$$= [H_3PO_4]\left(1 + \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a1} \times K_{a2}}{[H_3O^+]^2} + \frac{K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3}}{[H_3O^+]^3}\right) \qquad (10.10)$$

ومن المعادلة 3.10:

$$\alpha_{H_3PO_4} = \frac{[H_3PO_4]}{[H_3PO_4]\left(1 + \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a1} \times K_{a2}}{[H_3O^+]^2} + \frac{K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3}}{[H_3O^+]^3}\right)} \qquad (11.10)$$

ثم نضرب بسط ومقام الطرف الأيمن من هذه العلاقة بـــ$[H_3O^+]^3$:

$$\alpha_{H_3PO_4} = \frac{[H_3O^+]^3}{[H_3O^+]^3 + [H_3O^+]^2 \times K_{a1} + [H_3O^+] \times K_{a1} \times K_{a2} + K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3}} \qquad (12.10)$$

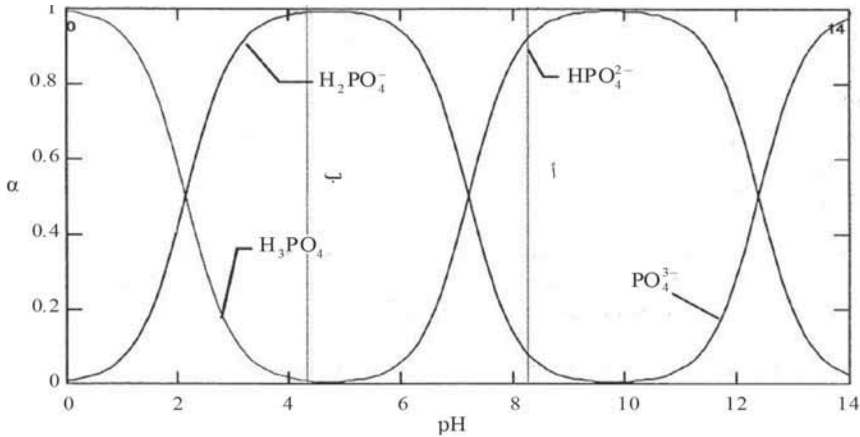
وبطريقة مشابهة:

$$\alpha_{H_2PO_4^-} = \frac{[H_3O^+]^2 \times K_{a1}}{[H_3O^+]^3 + [H_3O^+]^2 \times K_{a1} + [H_3O^+] \times K_{a1} \times K_{a2} + K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3}} \qquad (13.10)$$

$$\alpha_{HPO_4^{2-}} = \frac{[H_3O^+] \times K_{a1} \times K_{a2}}{[H_3O^+]^3 + [H_3O^+]^2 \times K_{a1} + [H_3O^+] \times K_{a1} \times K_{a2} + K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3}} \qquad (14.10)$$

$$\alpha_{PO_4^{3-}} = \frac{K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3}}{[H_3O^+]^3 + [H_3O^+]^2 \times K_{a1} + [H_3O^+] \times K_{a1} \times K_{a2} + K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3}} \qquad (15.10)$$

لاحظ أنه يمكن استعمال كل من المعادلات 12.10−15.10 لحساب نسبة الجنس الموافق لها في منظومة الفوسفات عند قيمة معينة لعامل الحموضة. وحين رسم قيم α الموافقة لمجال من قيم pH، نحصل على مخطط التوزُّع. إن أسهل طريقة للحساب والرسم هي استعمال برنامج حاسوبي مناسب، والشكل 1.10 يبيِّن توزُّع أجناس الفوسفات على مجال لقيم pH يمتد بين 0 و14.



الشكل 1.10: توزُّع أجناس الفوسفور معبَّراً عنه بالنسبة α التابعة لعامل حموضة المحلول المائي.

باستعمال هذه المنحنيات، يمكن تقدير توزُّع أجناس الفوسفور بسهولة. على سبيل المثال، في مياه الجزء الكيني (الشرقي) من بحيرة فيكتوريا، يساوي مستوى الفوسفور عادة نحو $12\,\mu g\,L^{-1}$ (فوسفور)، ويساوي عامل حموضة الماء 8.2. عند هاتين القيمتين، تُعطى القيمتان النسبيتان للجنسين الرئيسيين بنقاط تقاطع المستقيم (أ) مع منحنيات الأجناس في الشكل 1.10. من الشكل يتبيَّن أن $\alpha_{H_2PO_4^-} = 0.08$ و $\alpha_{HPO_4^{2-}} = 0.92$، أي إن $[H_2PO_4^-] = 1\,\mu g\,L^{-1}$، و $[HPO_4^{2-}] = 11\,\mu g\,L^{-1}$. وفي مثال آخر، يساوي مستوى الفوسفور الكلي المنحل في عيّنة من ماء مسامي أُخذ من تربة غابة في الحزام الكندي $62\,\mu g\,L^{-1}$، ويساوي عامل حموضة الماء 4.3. عند هاتين القيمتين، تركيز الجنس الرئيسي حصرياً HPO_4^{2-} تقريباً هو $[HPO_4^{2-}] = 62\,\mu g\,L^{-1}$ (نقطتا تقاطع الخط (ب) في الشكل 1.10).

ذكرنا أن ثمة افتراضات في هذه الحسابات. وأحد الافتراضات الذي لم يُذكَر سابقاً هو أنه لا توجد تأثيرات متبادلة مع أجناس أخرى في المنظومة. يُضاف إلى ذلك ما ذكرناه سابقاً، وهو أنه لم تُؤخذ قوة المحلول الأيونية في الحسبان. تساوي القوة الأيونية للتربة عادة 0.002، وهي تؤدي إلى معامل نشاط يساوي نحو 0.95 لأيون ذي شحنة واحدة. لكن تضمين معامل النشاط في الحسابات لا يُدخِل سوى فرق صغير، وحتى إن الفرق يكون أصغر في حالة ماء البحيرات. أما في الحالات التي من قبيل ماء البحر الذي يحتوي على تركيز أيوني عالٍ، فيمكن للخطأ أن يكون أكبر كثيراً. لقد حُسبت ثوابت تفكُّك الحمض الظاهرية (التي تتأثر بالتغيُّرات الكبيرة في معامل النشاط بسبب القوة الأيونية الشديدة) لحمض الفوسفور في ماء البحر، وهي تساوي:

$$K_{a1} = 2.4\times10^{-2} \qquad pK_{a1} = 1.62$$

$$K_{a2} = 8.8\times10^{-7} \qquad pK_{a2} = 6.06$$

$$K_{a3} = 1.4\times10^{-9} \qquad pK_{a3} = 8.85$$

لذا فإن منحني التوزُّع في حالة ماء البحر سوف يكون مختلفاً كثيراً مقارنة بذاك الذي حُسِب لمنظومة الماء العذب.

معقَّدات الكادميوم مع الكلور (Cadmium complexes with chloride)

أحد الأنواع الأخرى لمخطط التوزُّع الوحيد المتغيِّر هو مخطط التركيز النسبي لجنس معيّن بدلالة متغيِّر ما، هو عادة تركيز ربيطة هامة.

على سبيل المثال، سوف ننظر في توزُّع معقَّدات الكادميوم الكلورية المائية بوصفه تابعاً لتركيز أيونات الكلور. وسوف نستعمل هنا أيضاً التراكيز بدلاً من الأنشطة في الحساب. نبدأ بافتراض أنه بغياب الكلور أو أي ربيطة تعقيد أخرى، يوجد الكادميوم في المحاليل المائية على شكل معقَّد مائي من قبيل $Cd(H_2O)_4^{2+}$ (سوف نحذف الماء المعقَّد ونرمز لجنس الكادميوم المائي بـــ Cd^{2+} في النقاشات اللاحقة). يبقى هذا المعقَّد المائي من دون انتزاع ملحوظ للبروتونات منه (انظر المقطع 1.13) ما بقي عامل الحموضة أقل من نحو 8.5. وتكوِّن أيونات الكلور معقَّدات مع الكادميوم بالتدرج خطوة تلو أخرى، بإبعاد جزيء ماء في كل مرة يُضاف فيها الكلور. سوف نطبِّق العلاقات العامة التي تحكم تكوين المعقَّدات (المعادلات 1.9−7.9) في حالة الكادميوم والكلور:



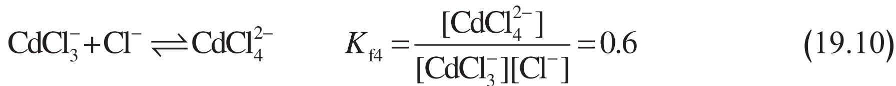
$$Cd^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons CdCl^+ \qquad K_{f1} = \frac{[CdCl^+]}{[Cd^{2+}][Cl^-]} = 7.9\times10^1 \qquad (16.10)$$



$$CdCl^+ + Cl^- \rightleftharpoons CdCl_2 \qquad K_{f2} = \frac{[CdCl_2]}{[CdCl^+][Cl^-]} = 4.0 \qquad (17.10)$$



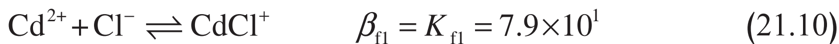
$$CdCl_2 + Cl^- \rightleftharpoons CdCl_3^- \qquad K_{f3} = \frac{[CdCl_3^-]}{[CdCl_2][Cl^-]} = 2.0 \qquad (18.10)$$



$$CdCl_3^- + Cl^- \rightleftharpoons CdCl_4^{2-} \qquad K_{f4} = \frac{[CdCl_4^{2-}]}{[CdCl_3^-][Cl^-]} = 0.6 \qquad (19.10)$$

ويمكن وصف هذه التفاعلات أيضاً باستعمال الخطوات الكلية مع تمثيل ثوابت الاستقرار الكلية بـــ β_{fn} :

$$\beta_{fn} = K_{f1}\times K_{f2}\times\cdots\times K_{fn} \qquad (20.10)$$



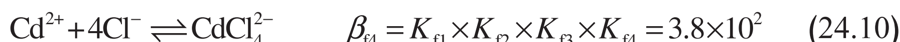
$$Cd^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons CdCl^+ \qquad \beta_{f1} = K_{f1} = 7.9\times10^1 \qquad (21.10)$$



$$Cd^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons CdCl_2 \qquad \beta_{f2} = K_{f1}\times K_{f2} = 3.2\times10^2 \qquad (22.10)$$



$$Cd^{2+} + 3Cl^- \rightleftharpoons CdCl_3^- \qquad \beta_{f3} = K_{f1} \times K_{f2} \times K_{f3} = 6.4 \times 10^2 \qquad (23.10)$$



$$Cd^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons CdCl_4^{2-} \qquad \beta_{f4} = K_{f1} \times K_{f2} \times K_{f3} \times K_{f4} = 3.8 \times 10^2 \qquad (24.10)$$

لاحظ أنه يمكن أن تكون ثمة قيم مختلفة كثيراً لثوابت الاستقرار β_f و K_f في المنشورات، تبعاً لطريقة إجراء القياسات. وأحد المراجع الموثوقة والمستعمل كثيراً هو:

Erik Högfeldt, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*,
IUPAC Chemical Data Series; no. 21 (London: Pergamon Press, 1982).

عندئذ يُعطى التركيز الكلي للكادميوم في محلول مائي يحتوي على الكلور بـــ:

$$C_{Cd} = [Cd^{2+}] + [CdCl^+] + [CdCl_2] + [CdCl_3^-] + [CdCl_4^{2-}] \qquad (25.10)$$

ويمكننا اشتقاق علاقات لتراكيز أجناس الكادميوم الخمسة بالطريقة التالية. نبدأ بتقسيم طرفي المعادلة 25.10 على $[Cd^{2+}]$:

$$\frac{C_{Cd}}{[Cd^{2+}]} = 1 + \frac{[CdCl^+]}{[Cd^{2+}]} + \frac{[CdCl_2]}{[Cd^{2+}]} + \frac{[CdCl_3^-]}{[Cd^{2+}]} + \frac{[CdCl_4^{2-}]}{[Cd^{2+}]} \qquad (26.10)$$

وبالتعويض باستعمال الثوابت β ينتُج:

$$\frac{C_{Cd}}{[Cd^{2+}]} = 1 + \beta_{f1}[Cl^-] + \beta_{f2}[Cl^-]^2 + \beta_{f3}[Cl^-]^3 + \beta_{f4}[Cl^-]^4 \qquad (27.10)$$

وبإعادة ترتيب العلاقة الأخيرة ينتُج:

$$[Cd^{2+}] = \frac{C_{Cd}}{1 + \beta_{f1}[Cl^-] + \beta_{f2}[Cl^-]^2 + \beta_{f3}[Cl^-]^3 + \beta_{f4}[Cl^-]^4} \qquad (28.10)$$

وبالطريقة نفسها نحصل على تراكيز أجناس الكادميوم الكلورية الأخرى:

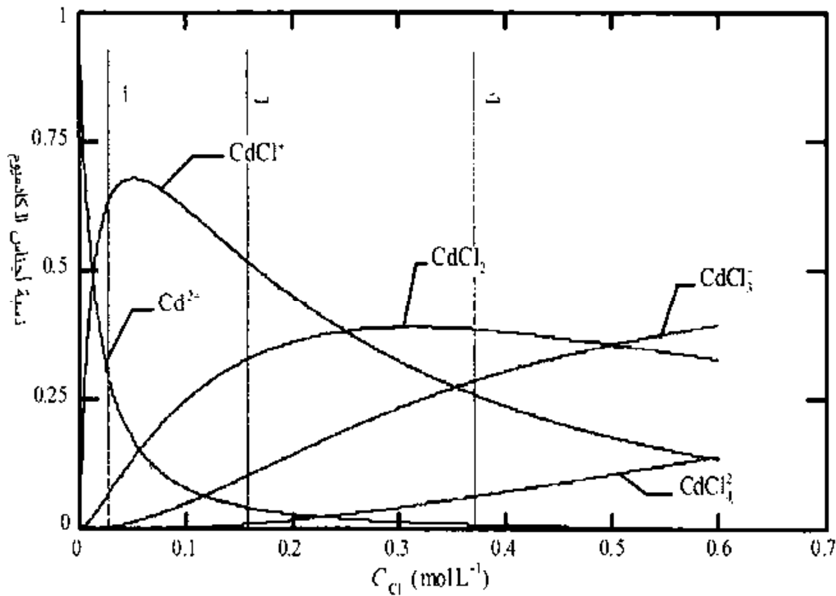
$$[CdCl^+] = \frac{\beta_{f1}[Cl^-]C_{Cd}}{1 + \beta_{f1}[Cl^-] + \beta_{f2}[Cl^-]^2 + \beta_{f3}[Cl^-]^3 + \beta_{f4}[Cl^-]^4} \qquad (29.10)$$

$$[CdCl_2]=\frac{\beta_{f2}[Cl^-]^2 C_{Cd}}{1+\beta_{f1}[Cl^-]+\beta_{f2}[Cl^-]^2+\beta_{f3}[Cl^-]^3+\beta_{f4}[Cl^-]^4} \quad (30.10)$$

$$[CdCl_3^-]=\frac{\beta_{f3}[Cl^-]^3 C_{Cd}}{1+\beta_{f1}[Cl^-]+\beta_{f2}[Cl^-]^2+\beta_{f3}[Cl^-]^3+\beta_{f4}[Cl^-]^4} \quad (31.10)$$

$$[CdCl_4^{2-}]=\frac{\beta_{f4}[Cl^-]^4 C_{Cd}}{1+\beta_{f1}[Cl^-]+\beta_{f2}[Cl^-]^2+\beta_{f3}[Cl^-]^3+\beta_{f4}[Cl^-]^4} \quad (32.10)$$

وباستعمال برنامج حاسوبي ملائم، يمكن حساب النسبة α لكل من أجناس الكادميوم بدلالة تركيز أيونات الكلور الذي نختاره بين 0 و $0.56\,mol\,L^{-1}$، والقيمة الأخيرة هي تركيز الكلور في ماء البحر. عندئذ تُعطي المنحنيات نوعاً آخر من مخططات التركيز، وهي مبيَّنة في الشكل 2.10.



الشكل 2.10: توزُّع معقَّدات الكادميوم الكلورية بدلالة تركيز أيونات الكلور في الماء. يمتد مجال تركيز الكلور من 0 حتى $0.56\ mol\ L^{-1}$، والقيمة الأخيرة هي التركيز في ماء البحر.

بيئة مصبات الأنهار: خليج تشيزابيك

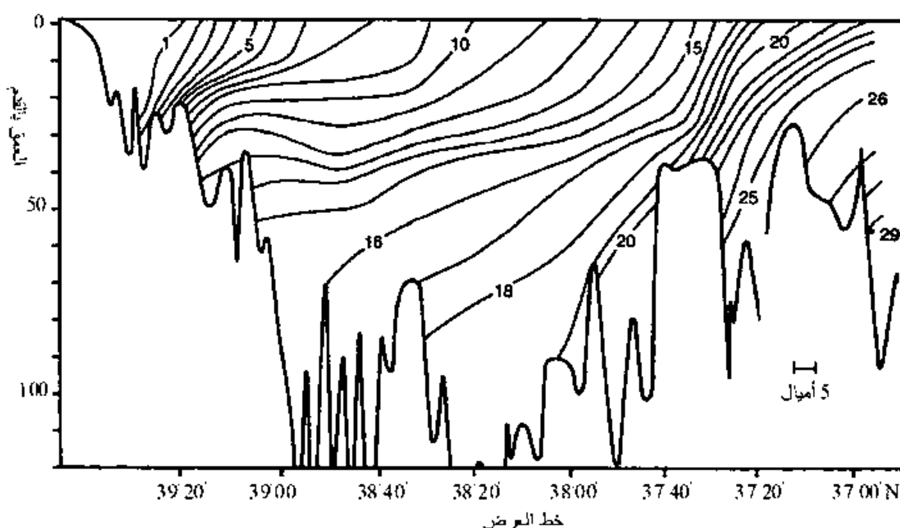
(The estuarine environment-Chesapeake Bay as an example)

يمكن للشكل 2.10 أن يكون مفيداً في حالات عدة. على سبيل المثال يمكننا استعماله لوصف تغيُّر توزُّع أجناس الكادميوم في مصب نهر. عُرِّف المصب[1] بأنه "كتلة من الماء الساحلي شبه المغلقة والمرتبطة مباشرة مع البحر المفتوح، حيث يمتزج فيها ماء البحر كلياً مع الماء العذب الوارد من مجرى الماء". والسمة الرئيسية لأي مصب هي التغيُّر المستمر لتركيز الملح المنحل في الماء، من قيمة منخفضة إلى قيمة عالية، مع الانتقال من النهر باتجاه المصب حيث ينفتح على البحر. ويتغيَّر تركيز الملح في الاتجاه العمودي أيضاً. ويكون ثمة عادة تزايد مستمر، لكنْ غير منتظم، في تركيز الملح مع ازدياد العمق، ويعود ذلك جزئياً إلى الكثافة الكبيرة للمحلول المائي الذي يحتوي على كثير من الملح. وثمة أيضاً تفاوتات فصلية في التركيز، وتميِّز مستويات التركيز المنخفضة أوقات الهطولات الغزيرة أو حدوث السيول السطحية. يقع خليج تشيزابيك الموجود في ماريلاند بالولايات المتحدة عند مصب نهر سَسْكويهَنَّا، وهو أكبر مصب على الساحل الشرقي للولايات المتحدة. ويُري الشكل 3.10 التغيُّرات الربيعية في ملوحة الماء في مقطع عرضاني على طول محور من خليج تشيزابيك يمتد مسافة 300 كيلو متر من النهر (اليسار) حتى المحيط (اليمين).

تُعرَّف ملوحة ماء البحر بأنها كتلة المادة الصلبة مقدَّرة بالغرامات التي يمكن الحصول عليها من 1 كيلو غرام من ماء البحر بعد تحويل كل الكربونات إلى أكسيد، والاستعاضة عن البرومين والآيودين بالكلور، وأكسدة كل المادة العضوية، وتجفيف الراسب عند $480^{\circ}C$ حتى يصبح الوزن ثابتاً. والرمز الذي يشيع استعماله للملوحة هو ‰، وهو رمز مشابه لرمز النسبة المئوية، لكنه يُعبِّر عن نسبة ألفية. تساوي ملوحة ماء البحر الوسطية 35‰ (أي محتوى من الملح يساوي 3.5%)، وهي تمثِّل تركيزاً للكلور يساوي نحو $0.56\,mol\,L^{-1}$. فيما يخص المناقشة الحالية، سوف نفترض علاقة خطية مباشرة بين الملوحة ومولية الكلور.

---

[1] D. W. Pritchard, "What is an Estuary: Physical Viewpoint," *Estuaries* (American Association for the Advancement of Science, Washington, DC), no. 83 (1967).



الشكل 3.10: خطوط تَساوي درجة الملوحة في خليج تشيزابيك في الربيع. يمثِّل الطرف الأيسر من المخطط طرف اليابسة من المصب حيث تقارب الملوحة ملوحة الماء العذب. ويمثِّل الطرف الأيمن طرف المصب من جهة المحيط الأطلسي

J. R. Schubel, *The Estuarine Environment* (Alexandria, VA: American Geological Institute, 1971).

لاحظ أيضاً زيادة الملوحة مع زيادة العمق، وهذا ما يدل على أن الماء العذب القادم من النهر يكوِّن طبقة فوق الماء المالح. اقتُبست البيانات بعد الحصول على الموافقة.

يمكننا الآن تقدير التوزُّع النسبي لأجناس الكادميوم في المصب. عند مصب نهر سَسكويهَنَّا (ملوحة تساوي 1‰، $[Cl^-] \sim 0.02\,mol\,L^{-1}$) ووفقاً للخط (أ) في الشكل 2.10، تساوي النسب التقريبية لأجناس الكادميوم الرئيسية الثلاثة ما يلي: $CdCl_2 = 0.07$، و $CdCl^+ = 0.64$، و $Cd^{2+} = 0.29$. من اللافت أنه حتى عند تراكيز أيونات الكلور المنخفضة، ثمة نزعة قوية نحو تكوين المعقَّدات. وعند نحو نصف المسافة (144 كيلو متراً) ضمن الخليج، تزداد ملوحة ماء السطح حتى 10‰، وهذه نسبة توافق $[Cl^-] = 0.16\,mol\,L^{-1}$ (الخط (ب) في الشكل 2.10). عند هذه النقطة تساوي نسب الأجناس ما يلي: $Cd^{2+} = 0.04$، و $CdCl^+ = 0.52$، و $CdCl_2 = 0.33$، و $CdCl_3^- = 0.10$، و $CdCl_4^{2-} = 0.01$. وبالقرب من فم الخليج، تساوي ملوحة ماء السطح 23‰ أو $[Cl^-] = 0.37\,mol\,L^{-1}$. وهذه قيمة توافق الخط (ت) في مخطط التوزُّع. هنا تساوي التوزُّعات النسبية لأجناس الكادميوم ما يلي: $CdCl^+ = 0.26$،

و $CdCl_2 = 0.39$، و $CdCl_3^- = 0.29$، و $CdCl_4^{2-} = 0.06$. يجب ألاَّ يُفاجئنا أن نزعة الكادميوم الموجود في ماء المصب إلى التعقُّد مع الكلور تتزايد مع الانتقال إلى ماء ذي ملوحة أكبر. والقيم التي حسبناها هي قيم نسبية، وباستعمالها مع قيم مقاسة لتركيز الكادميوم، يمكننا تقدير كمية كل جنس في أي نقطة من المصب.

تساعد المعلومات الخاصة بتكوُّن أجناس الكادميوم على فهم بعض القضايا التي جرت ملاحظتها عن سمِّية هذا العنصر. إن الكادميوم سام للإنسان والمتعضيات الأخرى، ومنها المتعضيات البحرية، وتتعلق آلية سمِّيته بقابليته للتنافس مع الكالسيوم للارتباط ببروتينات معيّنة. وفي البيئة البحرية، سمِّية الكادميوم وثيقة الصلة بوفرة الـ Cd^{2+} الحر وندرة معقَّدات الكلور المتاحة للاستهلاك الحيوي. لذا يمكننا أن نتوقع أن الكادميوم يمكن أن يتراكم في المتعضيات الموجودة عند مخرج النهر في خليج تشيزابيك بقدر أكبر من تراكمه في متعضيات مشابهة في المحيط بعيداً عن المصب.

النقطة الرئيسية 2.10 تبيِّن مخططات التوزُّع ذات المتغيِّر الواحد كيفية تغيُّر تراكيز الأجناس المختلفة بدلالة ذلك المتغيِّر المُعرَّف الذي يكون عادة عامل الحموضة أو تركيز ربيطة تعقيد معينة. ويمكن للمعادلات التي توضع لكل جنس أن تُستعمل لحساب تراكيز الأجناس الأخرى المختلفة ضمن ظروف معينة.

2.10 المخططات ثنائية المتغيرات: مخططات الـ p*E*/pH
(Two-variable diagrams—p*E* / pH diagrams)

تتشارك مخططات توزُّع الفوسفور والكادميوم بمحدودية واضحة، وهي أنها تصف سلوك مادة كيميائية معينة بدلالة متغيِّر بيئي واحد فقط، هو عامل الحموضة أو تركيز الكلور. لكنْ في المنظومات الحقيقية المعقَّدة، ثمة كثير من المتغيِّرات التي تعمل معاً في آن واحد. لذا فإن الخطوة التالية نحو الوصف الدقيق للمنظومات الطبيعية بواسطة المنحنيات هي تكوين مخطط ثنائي المتغيِّرات. تُرسم في هذه المخططات الأجناس المهيمنة في بُعدَيْن بوصفها توابع لمتغيِّرين مستقلين. إن ثمة مزايا واضحة في رسم مخططات تأخذ في الحسبان المفعول المتزامن لعاملَيْن، لكننا سوف نرى أن بعض المعلومات (الوصف التفصيلي للتراكيز) تضيع بسبب رسم النتائج على سطح مستوٍ.

تمثيل النشاط الإلكتروني بعامل النشاط الإلكتروني p*E*

(Electron activity measured as pE)

ثمة نوع شائع جداً من المخططات الثنائية المتغيِّرات التي تُستعمل لوصف السلوك الكيميائي في عالم الماء هو مخطط عامل النشاط الإلكتروني/عامل الحموضة p*E*/pH، الذي يسمى أيضاً بمخطط بوربيه Pourbaix. سوف نناقش كيفية إنشاء وتفسير هذه المخططات، لكنْ من الضروري أولا تقديم مفهوم عامل النشاط الإلكتروني p*E*.

على غرار عامل الحموضة الذي يعبِّر عن درجة حموضة المحاليل المائية، يُعرَّف عامل النشاط الإلكتروني بأنه القيمة السالبة للوغاريتم النشاط الإلكتروني[2] a_e:

$$\mathrm{p}E = -\log a_e \qquad (33.10)$$

تشير القيم التي هي أكثر سلبية إلى قيم عالية للنشاط الإلكتروني في المحلول، وهذا ينطوي على وجود ظروف اختزال. وهذه هي حالة كتل الماء الفقيرة بالأكسجين ومن أمثلتها المستنقعات. وفي المقابل، تعني القيمة الموجبة الكبيرة لعامل النشاط الإلكتروني نشاطاً إلكترونياً ضعيفاً في المحلول وتدل على وجود ظروف مؤكسِدة، ومن أمثلتها حالة الماء السطحي الجيد التهوية. وتختلف قيم p*E* عملياً من نحو 12− حتى 25. وسوف نرى سبب هذا المجال قريباً.

ومع أن تعريف p*E* سهل ومفهوم من قبل الكيميائيين، فإن القياسات المباشرة للنشاط الإلكتروني ليست سهلة كسهولة قياسات pH. لبيان كيفية حساب p*E* وقياسه من المفيد عرض بعض الأمثلة.

خذْ نصف التفاعل half reaction البسيط التالي:



$$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) \qquad (34.10)$$

---

[2] يُعرَّف كل من عامل الحموضة وعامل النشاط الإلكتروني بدلالة النشاط. وفي اشتقاقات حالة التوازن في هذا المقطع، سوف نعتمد الأنشطة لجميع الأجناس. لكن حينما نرى تضارباً، سوف نعود إلى استعمال التراكيز للأجناس المنحلة غير أيونات الهدرينيوم والهدروكسيل والإلكترون في الحسابات اللاحقة.

$$K_{eq} = \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}} \times a_{e^-}} \tag{35.10}$$

$$\frac{1}{a_{e^-}} = \frac{K_{eq} \times a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \tag{36.10}$$

وباستعمال تعريف عامل النشاط الإلكتروني وأخذ لوغاريتم طرفي العلاقة 36.10 ينتُج:

$$pE = -\log a_e = \log K_{eq} + \log \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \tag{37.10}$$

ونظراً إلى أن:

$$\Delta G^\circ = -2.303 RT \log K_{eq} \tag{38.10}$$

$$= -n\,F\,E^\circ \tag{39.10}$$

يتّخذ n نفس المعنى الكهركيميائي المعهود، أي عدد الإلكترونات التي تنتقل في أثناء نصف التفاعل.

لذا، وعند 298 K ($R = 8.314\,\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}$، و $F = 96485\,\text{C mol}^{-1}$)، ينتُج:

$$\log K_{eq} = \frac{nFE^\circ}{2.303 RT} = \frac{nE^\circ}{0.0591} \tag{40.10}$$

وفي هذه الحالة، $n = 1$. ولذا:

$$\log K_{eq} = \frac{E^\circ}{0.0591} \tag{41.10}$$

ومنها:

$$pE = \frac{E^\circ}{0.0591} + \log \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \tag{42.10}$$

وفي الظروف النظامية، $a_{Fe^{3+}} = a_{Fe^{2+}} = 1$:

$$\log \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} = 0 \tag{43.10}$$

ولذا:

$$pE = pE^\circ = \frac{E^\circ}{0.0591} \qquad (44.10)$$

وفي الظروف غير النظامية،

$$pE = pE^\circ + \log \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \qquad (45.10)$$

حين تعويض قيمة pE° النظامية والأنشطة الفعلية (التي تقرَّب عادة بالتراكيز) لـــ $a_{Fe^{3+}}$ و $a_{Fe^{2+}}$ في هذه المعادلة، يمكن حساب عامل النشاط الإلكتروني لمنظومة بيئية معيّنة.

وفي الحالة العامة المتمثِّلة بالتفاعل التالي:



$$aA + ne^- \rightleftharpoons bB \qquad (46.10)$$

الذي يُعتبَر فيه A و B الصيغتين المؤكسَدة والمُرجَعة لمتفاعلَيْ أكسدة وإرجاع، تُعرَّف حصيلة التفاعل reaction quotient بـــ:

$$Q = \frac{(a_B)^b}{(a_A)^a} \approx \frac{[B]^b}{[A]^a} \qquad (47.10)$$

تأخذ حصيلة التفاعل صيغة ثابت توازن equilibrium constant، لكنْ باستعمال الأنشطة (أو التراكيز بوصفها تقريباً لها) التي توجد في أي ظرف بدون الاقتصار على ظروف التوازن.

حينئذ تأخذ العلاقة 45.10 الصيغة العامة التالية:

$$pE = pE^\circ - \frac{1}{n} \log Q \qquad (48.10)$$

طرائق حساب pE° (Methods of calculating pE°)

يحتوي الملحق ب-5 قيماً لـــ pE° لعدد من أنصاف التفاعلات ذات الأهمية البيئية. وحين الحاجة إلى قيم أخرى، ثمة عدة طرائق تستعمل معلومات أخرى أسهل تحصيلاً.

تعتمد الطريقة الأولى على استعمال المعادلة 44.10. وحينما تكون قيمة E° لنصف التفاعل متوفِّرة، يُحسب pE° بسهولة. في نصف التفاعل:



$$Fe^{3+}(eq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(eq) \qquad (34.10)$$

$$E^\circ = +0.771\,V$$

ولذا يكون:

$$pE^\circ = +\frac{0.771\,V}{0.0591\,V} = 13.0$$

من الواضح أن pE° عديمة الوحدة لأنها نسبة كمونَيْن كهربائيين.

وتعتمد طريقة أخرى لحساب E° على استعمال المعادلتين 40.10 و 44.10:

$$\log K_{eq} = \frac{nE^\circ}{0.0591} = n\,pE^\circ \qquad (49.10)$$

ولذا:

$$pE^\circ = \frac{\log K_{eq}}{n} \qquad (50.10)$$

تُطبَّق هذه العلاقة عندما لا تكون قيمة E° متوفِّرة ويكون ثابت التوازن المناسب معروفاً.

وفي بعض الحالات، يمكن ضم عدة تفاعلات معاً لتكوين نصف تفاعل كلّي. انظر في نصف التفاعل التالي الذي لا تتوفر له قيمة E° بسهولة:



$$Fe(OH)_3 + 3H_3O^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) + 6H_2O \qquad 51.10)$$

هذا التفاعل هو مجموع التفاعلات التالية:



$$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + 3OH^-(aq) \qquad (a-51.10)$$



$$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) \qquad (b-51.10)$$



$$3H_3O^+(aq) + 3OH^-(aq) \rightleftharpoons 6H_2O \qquad (c-51.10)$$

فيما يخص التفاعل 51.10–a، $K_a = K_{sp} = 9.1\times10^{-39}$، و $\log K_a = -38.0$.

وفيما يخص التفاعل 51.10–b، $pE^\circ = \log K_b = 0.771/0.0591$ و $\log K_b = +13.0$. وفيما يخص التفاعل 51.10–c:

$$K_c = \frac{1}{(K_W)^3} = 10^{42}$$

$$\log K_c = +42.0$$

وفيما يخص التفاعل الأصلي الكلي:

$$\log K_m = \log K_a + \log K_b + \log K_c$$

$$= -38.0 + 13.0 + 42.0$$

$$= +17.0$$

وباستعمال المعادلة 50.10 ($n = 1$):

$$pE^\circ_{\text{overall}} = +17.0$$

وثمة طريقة ثالثة لحساب قيم pE°، وهي تتطلب ضم العلاقتين 38.10 و 49.10 معاً:

$$\Delta G^\circ = -2.303\,RTn\,pE^\circ \qquad (52.10)$$

$$pE^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{2.303\,RTn} \qquad (53.10)$$

انظر في التفاعل المُرجِع المؤكسِد التالي:



$$SO_4^{2-}(aq) + 10H_3O^+(aq) + 8e^- \rightleftharpoons H_2S(aq) + 14H_2O \qquad (54.10)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^0(H_2S) + 14\Delta G_f^0(H_2O) - \Delta G_f^0(SO_4^{2-})$$

$$-10\Delta G_f^0(H_3O^+) - 8\Delta G_f^0(e^-)$$

باستعمال جداول الثرموديناميك وملاحظة أن ΔG_f^0 للإلكترون المائي يساوي 0، وأن ΔG_f^0 الخاص بأيون الهدرونيوم يساوي ذاك الذي للماء، ينتُج:

$$\Delta G^0 = -27.86 + 14\times(-237.18) - 10\times(-237.18) - (-744.60)$$

$$= -231.98\,\text{kJ}$$

$$\text{p}E^\circ = \frac{-(-231.98)\,\text{kJ} \times 1000\,\text{J kJ}^{-1}}{2.303 \times 8.314\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1} \times 298.2\,\text{K} \times 8\,\text{mol}}$$

$$= 5.08$$

قد تكون الطريقة الأخيرة لحساب $\text{p}E^\circ$ أكثر الطرائق فائدة عموماً، لكن تبعاً للظروف، يمكن استعمال أيٍّ من الطرائق الثلاث. وعندما تتوفَّر قيمة $\text{p}E^\circ$، من الممكن تحديد قيمة $\text{p}E$ لظروف بيئية معيّنة غير نظامية. وفيما يلي مثال مؤلف من جزئين.

الكروم في فضلات مدبغة (Chromium in tannery wastes)

تتضمن سيرورات دبغ الجلود (leather tannering) المعتادة معالجة الجلد في محلول كروم (III) مائي. افترض أن ماء الفضلات الخارج من المدبغة يحتوي على $26\,\text{mg L}^{-1}$ من الكروم الموجود في حالته الأصلية Cr^{3+}. في أثناء تدفق الماء المتسخ، يمكن للأكسجين المنحل فيه أن يُؤكسِد Cr^{3+} ليعطي $Cr_2O_7^{2-}$. سوف نحسب مدى الأكسدة في حالة كون الأكسجين المنحل في ماء الفضلات متوازناً مع الأكسجين الجوي، وعند قيمة لعامل حموضة الماء تساوي 6.5 ($a_{H_3O^+} = 10^{-6.5}$). والخطوة الأولى هي حساب $\text{p}E$. ويمكننا بعدئذ استعمال القيمة الناتجة لحساب تركيزَيْ Cr^{3+} و $Cr_2O_7^{2-}$ بافتراض أن جنسَيْ الكروم في حالة توازن أيضاً مع المنظومة.

الخطوة 1: التفاعل الخاص بالأكسجين الجوي الموجود في حالة توازن مع ذاك الذي في الماء (وهذه عبارة تحمل نفس معنى أن المنظومة جيدة التهوية) هو:



$$O_2(g) + 4H_3O^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 6H_2O \qquad (55.10)$$

$$E^\circ = 1.23\,\text{V}$$

$$\text{p}E^\circ = \frac{1.23\,\text{V}}{0.0591\,\text{V}} = 20.8$$

وباستعمال المعادلة 48.10 ينتُج:

$$pE = pE^\circ - \frac{1}{n}\log\frac{1}{P_{O_2}/P^\circ \times \left(a_{H_3O^+}\right)^4}$$

$$= 20.8 - \frac{1}{4}\log\frac{1}{0.209\times(10^{-6.5})^4}$$

$$= 14.1$$

لاحظ أن الضغط في هذه الحسابات قد استُعمل بصيغة النسبة P_{O_2}/P° المماثلة عددياً للضغط في الغلاف الجوي. وفيما يخص الأكسجين الذي يمثِّل 20.9% من الجو، $P_{O_2} = 21\,200\,\text{Pa}$ و $P^\circ = 101325$.

الخطوة 2: فيما يخص منظومة الكروم:



$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H_3O^+(aq) + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+}(aq) + 21H_2O \qquad (56.10)$$

$$E^\circ = 1.36\,\text{V}, \qquad pE^\circ = 23.0$$

$$pE = pE^\circ - \frac{1}{6}\log\frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}](a_{H_3O^+})^{14}}$$

ونظراً إلى أن منظومتي الكروم والأكسجين موجودتان في حالة توازن، يكون pE نفسه لكل منهما:

$$14.1 = 23.0 - \frac{1}{6}\log\frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}](10^{-6.5})^{14}}$$

$$= 23.0 - \frac{1}{6}\log\frac{1}{(10^{-6.5})^{14}} - \frac{1}{6}\log\frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}]}$$

$$= 7.8 - \frac{1}{6}\log\frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}]}$$

$$\log\frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}]} = -37.8$$

$$\frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}]} = 1.6\times10^{-38}$$

تشير هذه النسبة الصغيرة جداً إلى أن كل الـــ Cr^{3+} عمليا يتأكسد ليعطي $Cr_2O_7^{2-}$، ولهذا في الواقع عواقب بيئية خطيرة. إن الطريقة الواسعة الاستخدام لدبغ الجلود تتألف من سيرورة غسيل مزدوج يُنقع فيها الجلد عدة ساعات في وعاء يحتوي حمض الكروم بغية تفعيل الترابط المشترك بين بقايا البرولين proline والهدروكسيبرولين في جزيئات بروتينات جلد الحيوان، وذلك لتقويته. ثم يُنقل الجلد إلى وعاء آخر يحتوي على عوامل إرجاع من قبيل السكروز (sucrose) بغية إرجاع الكروم (VI) الفائض إلى كروم (III). ثم يُصرَّف الفائض ضمن مياه الفضلات.

تُعدُّ صناعة الجلود صناعة هامة في شتى أنحاء العالم، وتُعتبر الهند المنتِج الرئيسي للسلع الجلدية. ثمة في الهند منشآت صناعية كبيرة تصنع الأحذية والحقائب والملابس وغيرها، إلا أن معظم تلك الصناعات هي صناعات صغيرة ومتناثرة في كثير من قرى الأرياف. والجزء الشمالي من ولاية تاميل نادو في جنوب الهند هو المركز الرئيسي لصناعة الجلود.

تُقدَّر كمية الكروم (III) التي تُصرَّف في مياه فضلات مدبغة كرومية صغيرة في الهند بنحو 0.4 كيلو غرام لكل 100 كيلو غرام من الجلد الخام. وهذه كمية تساوي نحو نصف الكروم الذي يُضاف في عملية الغسيل الأولى. ووفقاً لما تبيِّنه حساباتنا، يتنبَّأ الترموديناميك بأن العنصر سوف يتأكسَد ليعطي $Cr_2O_7^{2-}$. وفي حين أن الكروم (III) هو عنصر ضروري بكميات ضئيلة للثدييات، فإن الكروم (VI) شديد السمِّيّة ومسرطن للبشر والثدييات الأخرى. وهو سام أيضاً للنباتات، ولذا فإن مساحات كبيرة من مناطق إنتاج الجلود في تاميل نادو خالية من النباتات. لم تُوثَّق مفاعيل الكروم في البشر في تلك المناطق، إلا أن تصريف تلك الكميات الكبيرة منه، إضافة إلى تحوُّله اللاحق إلى $Cr_2O_7^{2-}$ المستقر ترموديناميكيا يمثِّل مشكلة بيئية كبرى.

تتضمن طريقة مقترحة[3] لإزالة الكروم (III) من فضلات الدبَّاغات معالجة الفضلات بدفعات متتالية من طحالب البحر المسماة سرخس (sargassum). تُجفَّف هذه المادة وتُعالج بمحاليل حمض الكبريت وكلور الكالسيوم وكلور المغنيزيوم قبل تعريضها إلى محاليل حمضية تحتوي على الكروم. وقد أمكن تحقيق إزالة ما يصل حتى 35 ميلِّي غرام من الكروم

[3] R. Aravindhan [et al.], "Bioaccumulation of Chromium from Tannery Wastewater: An Approach for Chrome Recovery and Reuse," *Environmental Science and Technology*, vol. 38, no. 1 (January 2004), p. 300.

باستعمال 1 غرام من السرخس. ثمة في الفصل 12 مناقشة أكثر تفصيلا لطبيعة هذه المادة العضوية ولدورها في تفاعلات التبادل الأيوني.

النقطة الرئيسية 3.10 يُعبَّر عن النشاط الإلكتروني بواسطة التابع p*E*. وتُعتبر قيم الـــ p*E* العالية مميزة لظروف الأكسَدة من قبيل تلك التي توجد في المياه الجيدة التهوية. أما قيمه المنخفضة فتميِّز ظروف الإرجاع التي من قبيل تلك التي تحصل في الماء المنضَّب من الأكسجين.

مخططات p*E* /pH (pE/pH diagrams)

أصبحنا الآن قادرين على رسم مخطط p*E* /pH. سوف يكون المخطط ثنائي الأبعاد، يُمثَّل فيه عامل النشاط الإلكتروني p*E* بمحور التراتيب (العينات)، ويُمثَّل عامل الحموضة pH بمحور الفواصل (السينات)، وتحدِّد مساحاتٌ في المخطط المناطقَ التي تهيمن عليها أجناس معيّنة. حين القول أن جنساً معيناً هو المهيمن، علينا تعريف الظروف الموجودة على الحدود بين المجالات. وهذا يقتضي أن نحسب ونرسم خطوطاً على المخطط الموافق لتلك الحدود.

هنا تبرز قضية هامة هي كيفية تحديد الظروف الحدِّية boundary conditions في الحالات المختلفة. في حالة التفاعل بين جنسين أحدهما منحل في الماء، والآخر في طور الغاز، توضع الظروف الحدية بحيث يكون $P^{\circ} = 101325\,\mathrm{Pa} = 1\,\mathrm{atm}$، وهذا هو الضغط الأصغري اللازم لخروج الغاز من المحلول المائي. بكلمات أخرى، إذا كان P_{gas} أكبر من $101325\,\mathrm{Pa}$، يُقال أن الطور الغازي نفسه هو المهيمن على الغاز المنحل. على سبيل المثال، يُستعمل هذا النوع من الظروف الحدية في حالة خروج غاز الهدروجين من محلول حمضي:



$$2H_3O^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2H_2O \qquad (57.10)$$

وثمة نوع آخر من الظروف ضروري في الحالات التي لا تكون فيها سوى أجناس منحلة فقط أو تتفاعل فيها أجناس منحلة لتكوين جنس غير قابل للانحلال. والتفاعلان التاليان هما مثالان على ذلك:



$$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}(aq) \qquad (58.10)$$



$$MnO_2(s) + 4H_3O^+(aq) + 2e^- \rightarrow Mn^2(aq) + 6H_2O \qquad (59.10)$$

في هذه الحالات، نعرِّف اعتباطياً تركيزاً (يمثِّل تقديراً للنشاط) تُعتبر الأجناس التي تركيزها أقل منه قابلة للانحلال في الماء. وعندما يكون تركيز الجنس أعلى من تلك القيمة الاعتباطية، نصِف صيغة الجنس الصلبة بأنها أكثر أهمية. ويمكن اختيار أي قيمة للتركيز، إلا أن الشائع هو استعمال قيم في المجال 10^{-5}-10^{-2} $mol\,L^{-1}$. طبعاً، حين رسم مخطط يجب استعمال نفس قيمة التركيز لجميع عناصره.

سوف نوضِّح كيفية اختيار الظروف الحدِّيّة واستعمالها في إنشاء مخطط pE/pH في حالة منظومة كبريت مائية الأجناس الهامة فيها هي $SO_4^{2-}(aq)$، و $HSO_4^-(aq)$، و $S(s)$، و $HS^-(aq)$، و $H_2S(aq)$. لكنْ قبل البدء بإجراء الحسابات الخاصة بهذه الأجناس، يجب إجراء حسابين أوليين شائعين في جميع المخططات ذات الصلة بعالم الماء.

حدود استقرار الماء (Water stability boundaries)

ثمة مجال محدود لقيم الــ pH و pE يكون الماء ضمنه مستقراً. في ظروف الإرجاع الشديد (قيم صغيرة لــ pE)، يحصل إرجاع للماء:



$$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) + 2OH^-(aq) \qquad (60.10)$$

في هذا التفاعل:

$$E^\circ = -0.828\,V$$

$$pE^\circ = -14.0$$

وتُكتب العلاقة 48.10 لهذا التفاعل بالشكل:

$$pE = pE^\circ - \frac{1}{2}\log(P_{H_2}/P^\circ \times (a_{OH^-})^2) \qquad (61.10)$$

(لاحظ مرة أخرى أننا سوف نستعمل هنا وفي الحسابات اللاحقة التراكيز عوضاً عن الأنشطة والضغوط عوضاً عن الضغوط الحقيقية fugacities).

فيما يخص الحدود المتعلقة بالغاز، نختار الظروف التالية:

$$P_{H_2} = P^\circ = 101325\,Pa$$

$$pE = -14.0 - \log(a_{OH^-})$$
$$= -14.0 + pOH$$

ونظراً إلى أن:

$$pH + pOH = 14$$

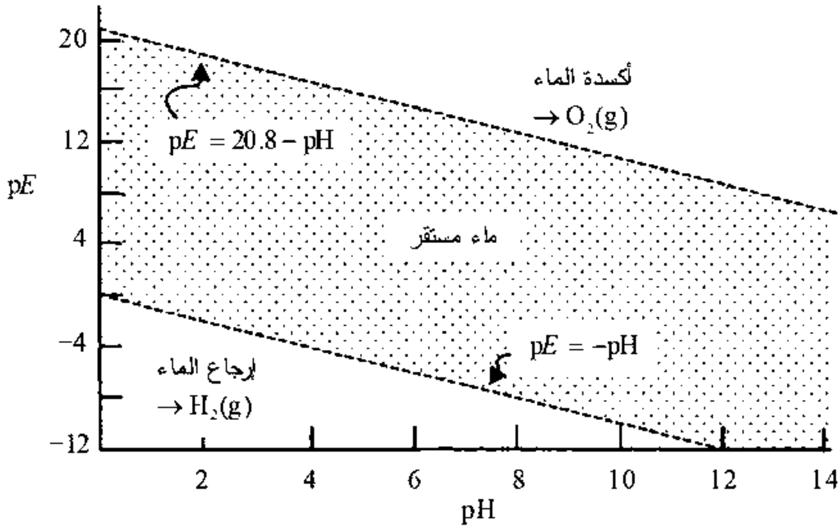
فإن:

$$pE = -pH$$

يُحدِّد هذا الخط حدود استقرار الماء تجاه الإرجاع، وهو ممثَّل بالخط السفلي في الشكل 4.10. عندما تكون قيمة pE أصغر من قيمة pH، يكون الماء غير مستقر. ومن الممكن أيضاً حساب نفس الخط باستعمال تفاعل الإرجاع التالي:

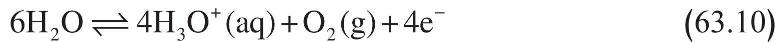


$$2H_3O^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) + 2H_2O \qquad (62.10)$$



الشكل 4.10: منطقة وحدود استقرار الماء على مخطط pE/pH.

وبتحرِّي الجانب الآخر، أي حالة ظرف الأكسدة الشديدة، يكون الماء غير مستقر من حيث تحرُّر الأكسجين وفقاً للتفاعل التالي:



$$6H_2O \rightleftharpoons 4H_3O^+(aq) + O_2(g) + 4e^- \qquad (63.10)$$

في هذا التفاعل:

$$E^\circ = 1.229\,\text{V}$$
$$\text{p}E^\circ = E^\circ/0.0591 = 20.80$$

من الواضح أن إنتاج الأكسجين من الماء هو تفاعل أكسدة. لكنْ من الضروري ملاحظة أننا نستعمل هنا عُرْف الـ IUPAC (الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية(International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)) لتعريف E° و E و $\text{p}E^\circ$ و $\text{p}E$ بدلالة سيرورة الإرجاع العكسية:

$$\text{p}E = \text{p}E^\circ - \frac{1}{4}\log(1/((P_{O_2}/P^\circ)\times(a_{H_3O^+})^4)) \qquad (64.10)$$

وهنا أيضاً تتطلب الظروف الحدية أن يكون ضغط الغاز مساوياً للضغط الجوي:

$$P_{O_2} = P^\circ = 101325\,\text{Pa}$$
$$\text{p}E = 20.80 - \log(1/a_{H_3O^+})$$
$$= 20.80 - \text{pH}$$

وهذه علاقة تعرِّف الخط العلوي في الشكل 4.10. وتمثِّل المنطقة التي بين الخطين منطقة استقرار الماء تجاه الأكسدة والإرجاع. فوق الحد العلوي، يتأكسد الماء وينطلق الأكسجين، وتحت الخط السفلي، يُرجَع وينطلق الهدروجين.

منظومة الكبريت (The sulfur system)

يمكننا الآن استقصاء منظومة الكبريت. لإنشاء مخطط الــ $\text{p}E/\text{pH}$، سوف نحسب الحدود بين الأجناس ونوضِّعها فوق مخطط استقرار الماء. يمكننا أن نأخذ أزواج الأجناس المختلفة بأي ترتيب، إلا أنه من المفيد أن تكون لدينا فكرة عمّا نتوقَّعه قبل البدء بالحساب. على سبيل المثال، نتوقَّع أن يكون الــ HSO_4^- هاما عند قيم pH المنخفضة، وأن يكون الــ SO_4^{2-} هاماً عند قيم pH العالية. وبالمثل، يمكن أن يوجد الــ SO_4^{2-} في الظروف المؤكسِدة ذات قيم الــ $\text{p}E$ العالية، في حين أن الــ HS^- هي صيغة مُرجَعة هامة ذات قيمة $\text{p}E$ منخفضة. وفيما يخص جميع الأجناس القابلة للانحلال، سوف نختار القيمة $10^{-2}\,\text{mol}\,\text{L}^{-1}$ لتمثِّل تعريفنا الاعتباطي للحدود.

حدُّ المنظومة SO_4^{2-}/HSO_4^- (The SO_4^{2-}/HSO_4^- boundary)

المعادلة التي تصف هذا الحد هي معادلة تفاعل حمضي– قاعدي وتتطلب وجود أيون الهدرونيوم، بدون وجود إرجاع أو أكسدة:



$$SO_4^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) \rightleftharpoons HSO_4^-(aq) + H_2O \qquad (65.10)$$

ولتسهيل الأمور، نستعمل H^+ مختصراً لأيون الهدرونيوم H_3O^+، لكن النتيجة سوف تكون طبعاً نفس تلك التي تنتُج حين استعمال الجنس الأخير في المعادلات والحسابات. أما قيم ΔG فهي معطاة في الملحق ب–2.

$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ(HSO_4^-) - \Delta G_f^\circ(SO_4^{2-}) - \Delta G_f^\circ(H^+)$$

$$= -755.99 - (-744.60) - 0$$

$$= -11.39\,kJ = -11390\,J$$

$$\log K = \frac{-\Delta G^\circ}{2.303RT}$$

$$= \frac{+11\,390}{2.303 \times 8.314 \times 298.2}$$

$$= 1.995$$

$$K = \frac{[HSO_4^-]}{[SO_4^{2-}]a_{H^+}}$$

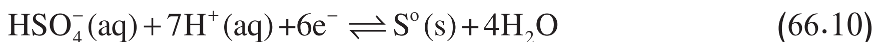
عند الحد، $[HSO_4^-] = [SO_4^{2-}] = 10^{-2}\,M$ ، و:

$$K = \frac{1}{a_{H^+}}$$

$$\log K = pH = 1.995$$

لذا فإن الحد بين HSO_4^- و SO_4^{2-} هو خط عمودي عند $pH = 1.995$. وعند القيم التي تقل عن هذه القيمة، يكون HSO_4^- هو المهيمن، وعند القيم التي تزيد عليها يكون SO_4^{2-} هو الأهم. انظر الخط (أ) في الشكل 5.10.

(The HSO_4^-/S° boundary) **حد HSO_4^-/S°**



$$HSO_4^-(aq) + 7H^+(aq) + 6e^- \rightleftharpoons S^o(s) + 4H_2O \qquad (66.10)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ(S) + 4\Delta G_f^\circ(H_2O) - \Delta G_f^\circ(HSO_4^-) - 7\Delta G_f^\circ(H^+) - 6\Delta G_f^\circ(e^-)$$

$$= 0 + 4(-237.18) - (-755.99) - 0 - 0$$

$$= -192.73\,kJ = -192\,730\,J$$

$$pE^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{2.303\,nRT} = \frac{+192\,730}{2.303 \times 6 \times 8.314 \times 298.2} = 5.626$$

$$pE = pE^\circ - \frac{1}{6}\log\frac{1}{[HSO_4^-](a_{H^+})^7}$$

وعند الحد، $[HSO_4^-] = 10^{-2}\,mol\,L^{-1}$، ولذا:

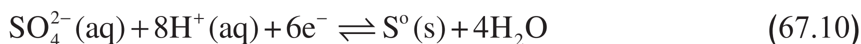
$$pE = 5.626 - \frac{7}{6}\log\frac{1}{a_{H^+}} - \frac{1}{6}\log\frac{1}{10^{-2}}$$

$$= 5.626 - \frac{7}{6}pH - 0.333$$

$$= 5.293 - 1.167\,pH$$

وهذا هو الخط (ب) على المخطط 5.10. وفوقه ثمة مجال الــHSO_4^-، وتحته مجال الــ S°.

(The SO_4^{2-}/S° boundary) **حد SO_4^{2-}/S°**



$$SO_4^{2-}(aq) + 8H^+(aq) + 6e^- \rightleftharpoons S^o(s) + 4H_2O \qquad (67.10)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ(S) + 4\Delta G_f^\circ(H_2O) - \Delta G_f^\circ(SO_4^{2-}) - 8\Delta G_f^\circ(H^+) - 6\Delta G_f^\circ(e^-)$$

$$= 0 + 4(-237.18) - (-744.60) - 0 - 0$$

$$= -204.12\,\text{kJ} = -204120\,\text{J}$$

$$\text{p}E^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{2.303\,nRT} = \frac{+204120}{2.303 \times 6 \times 8.314 \times 298.2} = 5.958$$

$$\text{p}E = \text{p}E^\circ - \frac{1}{6}\log\frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}](a_{\text{H}^+})^8}$$

وعند الحد، $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-2}\,\text{mol}\,\text{L}^{-1}$، ولذا:

$$\text{p}E = 5.958 - \frac{8}{6}\log\frac{1}{a_{\text{H}^+}} - \frac{1}{6}\log\frac{1}{10^{-2}}$$

$$= 5.958 - \frac{8}{6}\text{pH} - 0.333$$

$$= 5.625 - 1.333\,\text{pH}$$

وهذا هو الخط (ت) على المخطط 5.10. وفوقه يقع مجال الـــ SO_4^{2-}، وتحته مجال الـــ S°.

حد $\text{S}^\circ/\text{H}_2\text{S}$ (The $\text{S}^\circ/\text{H}_2\text{S}$ boundar)



$$\text{S(s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S(aq)} \quad (68.10)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G_\text{f}^\circ(\text{H}_2\text{S}) - \Delta G_\text{f}^\circ(\text{S}) - 2\Delta G_\text{f}^\circ(\text{H}^+) - 2\Delta G_\text{f}^\circ(\text{e}^-)$$

$$= -27.86 - 0 - 0 - 0$$

$$= -27.86\,\text{kJ} = -27860\,\text{J}$$

$$pE^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{2.303\,nRT} = \frac{+27\,860}{2.303\times 2\times 8.314\times 298.2} = 2.440$$

$$pE = pE^\circ - \frac{1}{2}\log\frac{[H_2S]}{(a_{H^+})^2}$$

وعند الحد، $[H_2S] = 10^{-2}\,mol\,L^{-1}$، ولذا:

$$pE = 2.440 + 1 - pH$$

$$= 3.440 - pH$$

وهذا هو الخط (ث) على المخطط 5.10. وفوقه يقع مجال الـــ S°، وتحته يقع مجال الـــ H_2S.

حد SO_4^{2-}/H_2S



$$SO_4^{2-}(aq) + 10H^+(aq) + 8e^- \rightleftharpoons H_2S(aq) + 4H_2O \qquad (69.10)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ(H_2S) + 4\Delta G_f^\circ(H_2O) - \Delta G_f^\circ(SO_4^{2-}) - 10\Delta G_f^\circ(H^+) - 8\Delta G_f^\circ(e^-)$$

$$= -27.86 + 4(-237.18) - (-744.60) - 0 - 0$$

$$= -231.98\,kJ = -231980\,J$$

$$pE^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{2.303\,nRT} = \frac{+231980}{2.303\times 8\times 8.314\times 298.2} = 5.079$$

$$pE = pE^\circ - \frac{1}{8}\log\frac{[H_2S]}{[SO_4^{2-}](a_{H^+})^{10}}$$

وعند الحد، $[H_2S] = [SO_4^{2-}] = 10^{-2}\,mol\,L^{-1}$، ولذا:

$$pE = 5.079 - \frac{10}{8}\log\frac{1}{a_{H^+}}$$

$$= 5.079 - 1.25\,pH$$

وهذا هو الخط (ج) على المخطط 5.10 (مستقيم قصير جداً لا يمكن تمييزه من الخط ث). وفوقه يقع مجال الـــ SO_4^{2-}، وتحته يقع مجال الـــ H_2S.

حد H_2S/HS^- (The H_2S/HS^- boundary)



$$H_2S(aq) \rightleftharpoons HS^-(aq) + H^+(aq) \qquad (70.10)$$

على غرار الحد HSO_4^-/SO_4^{2-}، ليس هذا تفاعل إرجاع وأكسدة، ولذا سوف يكون الخط عمودياً، وسوف يقع الجنس الغني بالبروتونات إلى يساره.

$$\Delta G^\circ = -\Delta G_f^\circ(HS^-) + \Delta G_f^\circ(H^+) - \Delta G_f^\circ(H_2S)$$

$$= 12.08 + 0 - (-27.86)$$

$$= 39.94\,kJ = 39940\,J$$

$$\log K = \frac{\Delta G^\circ}{2.303RT} = \frac{-39940}{2.303 \times 8.314 \times 298.2}$$

$$= -6.995$$

$$K = \frac{[HS^-]a_{H^+}}{[H_2S]}$$

عند الحد، $[HS^-] = [H_2S] = 10^{-2}\ mol\,L^{-1}$، ولذا:

$$K = a_{H^+}$$

$$\log K = \log[H^+] = -pH = -6.995$$

$$pH = 6.995$$

وهذا هو الخط (ح) على المخطط 5.10، وإلى يساره يقع مجال الـ H_2S، وإلى يمينه يقع مجال الـ HS^-.

حد SO_4^{2-}/HS^- (The SO_4^{2-}/HS^- boundary)



$$SO_4^{2-}(aq) + 9H^+(aq) + 8e^- \rightleftharpoons HS^-(aq) + 4H_2O \qquad (71.10)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ(HS^-) + 4\Delta G_f^\circ(H_2O) - \Delta G_f^\circ(SO_4^{2-}) - 9\Delta G_f^\circ(H^+) - 8\Delta G_f^\circ(e^-)$$

$$= 12.08 + 4(-237.18) - (-744.60) - 0 - 0$$

$$= -192.04\,kJ = -192\,040\,J$$

$$pE^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{2.303\,nRT} = \frac{+192\,040}{2.303 \times 8 \times 8.314 \times 298.2} = 4.204$$

$$pE = pE^{\circ} - \frac{1}{8}\log\frac{[HS^-]}{[SO_4^{2-}](a_{H^+})^9}$$

وعند الحد، $[HS^-] = [SO_4^{2-}] = 10^{-2}\,mol\,L^{-1}$، ولذا:

$$pE = 4.202 - \frac{9}{8}\log\frac{1}{a_{H^+}}$$

$$= 4.204 - 1.25\,pH$$

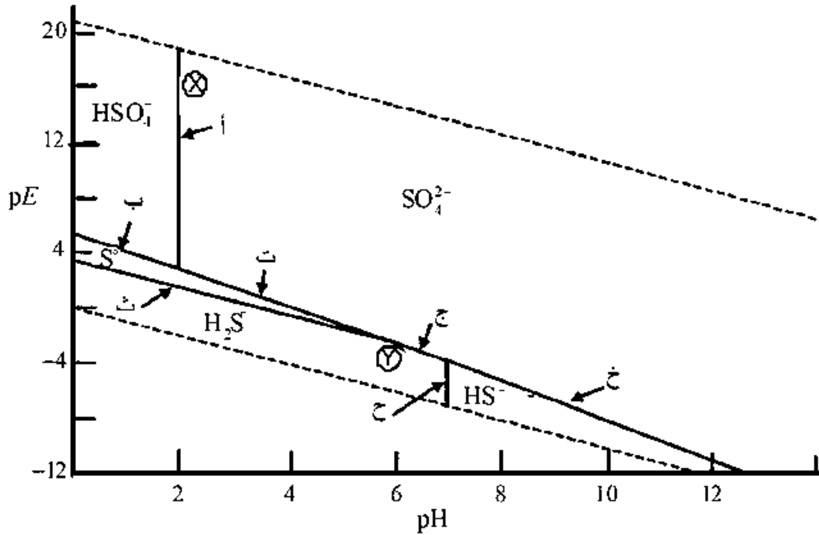
وهذا هو الخط (خ) على المخطط 5.10، وفوقه يقع مجال الـ SO_4^{2-}، وتحته يقع مجال الـ HS^-.

المخطط الكامل (The complete diagram)

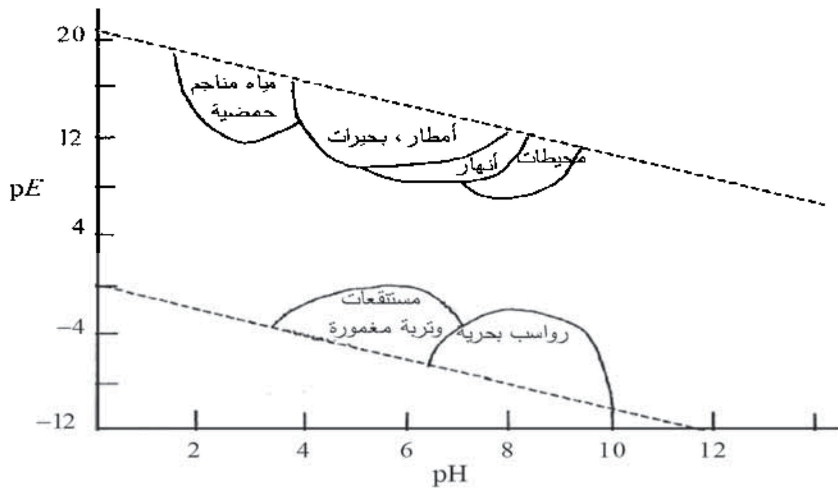
يُري الشكل 5.10 المخطط الكامل. لتفسير المخطط، من المفيد استعمال النموذج المبيَّن في الشكل 6.10 الذي يحتوي على حدود استقرار الماء H_2O ومناطق تقريبية للـ pE/pH لمنظومات بيئية مختلفة.

من الواضح والجدير بالملاحظة أن معظم المنظومات البيئية في النموذج موجودة ضمن إحدى مجموعتين. الأولى تحتوي على المنظومات المقترنة بالبيئات الغنية بالأكسجين، وهي تقاطع حدود استقرار الماء العليا (قيمة عالية لـ pE). ويقع ضمن هذه المجموعة الأمطار والماء السطحي الجاري بمختلف أنواعه، وتحدِّد قيمة pH البيئات المختلفة ضمن المجموعة. وبالقرب من أسفل منطقة الاستقرار (قيمة منخفضة لـ pE)، تقع مجموعة البيئات الخالية من الأكسجين نتيجة لاستهلاكه من قبل المواد الموجودة في الماء. ومعظم هذه الحالات الفقيرة بالأكسجين تخص مياها تحتوي على كثير من المواد العضوية القابلة للتفكُّك، ذات المنشأ الطبيعي أو الواردة ضمن الفضلات. أما المنطقة الواسعة في وسط المخطط فهي منطقة حالة عدم توازن تظهر عادة مدة قصيرة من الزمن. ومثالها هو حالة مياه الصرف الصحي التي تصب في نهر. في البداية، تستهلك أكسَدة المادة العضوية المتدفقة ضمن مياه

الصرف الصحي معظم الأكسجين المنحل. وعندما تكتمل الأكسَدة، يبدأ النهر بمراكمة الأكسجين في مياهه من خلال التماس مع الهواء الموجود فوقه ويعود إلى الحالة المهوَّاة. وخلال تلك المدة القصيرة، التي تحصل حين الانتقال من الحالة غير المهوَّاة إلى الحالة المهوَّاة، تمر قيمة الـــ $\mathrm{p}E$ عبر المنطقة الوسيطة.



الشكل 5.10: مخطط $\mathrm{p}E/\mathrm{pH}$ **لمنظومة الكبريت المائية.**



الشكل 6.10: نموذج يُستعمل مع مخططات $\mathrm{p}E/\mathrm{pH}$. **تبيِّن المناطق المحددة قيم** $\mathrm{p}E$ **و** pH **الشائعة في بيئات ماء وتربة ورواسب مختلفة.**

تطبيقات مخططات الـ $\mathrm{p}E/\mathrm{pH}$ (Application of $\mathrm{p}E/\mathrm{pH}$ diagrams)

باستعمال مخطط الكبريت، يمكننا النظر في مثالين يخصان حالتين بيئيتين معينتين.

- في حالة مخلَّفات المناجم ذات الـ $\mathrm{pH}=2.5$ والمعرَّضة للهواء، أي الجيدة التهوية ($\mathrm{p}E\sim 15$)، والتي تتوافق مع النقطة X في المخطط 5.10، يكون أكثر أجناس الكبريت أهمية هو الكبريتات. وفي الحالات التي كانت فيها المادة المستخرجة من المنجم أصلاً هي فلز الكبريتيد، من قبيل ذاك المستخرج من فلز النحاس- نيكل في سَدْبَري بأونتاريو في كندا، يمكن للكبريت في البداية أن ينحل في محلول على شكل كبريتيد، ثم يتأكسد في الماء السطحي الغني بالأكسجين (بسبب الحركة السريعة نسبياً) ليتحول إلى كبريتات.
- وفي حالة المستنقعات أو حقول الأرز المغمورة بالماء ذات التربة المحتوية على كثير من المادة العضوية، تعمل المادة العضوية عمل المُرجِع وتؤدي إلى قيمة منخفضة لـ $\mathrm{p}E$. على سبيل المثال، يمكن أن تكون للتربة المغمورة القيمتان $\mathrm{pH}=6$ و $\mathrm{p}E=-3$، وهي حالة توافق النقطة Y في الشكل 5.10. تقع هذه النقطة بالقرب من عدة حدود، إلا أنه لن يكون من المفاجئ كشف وجود H_2S في ماء شقوق الرواسب.

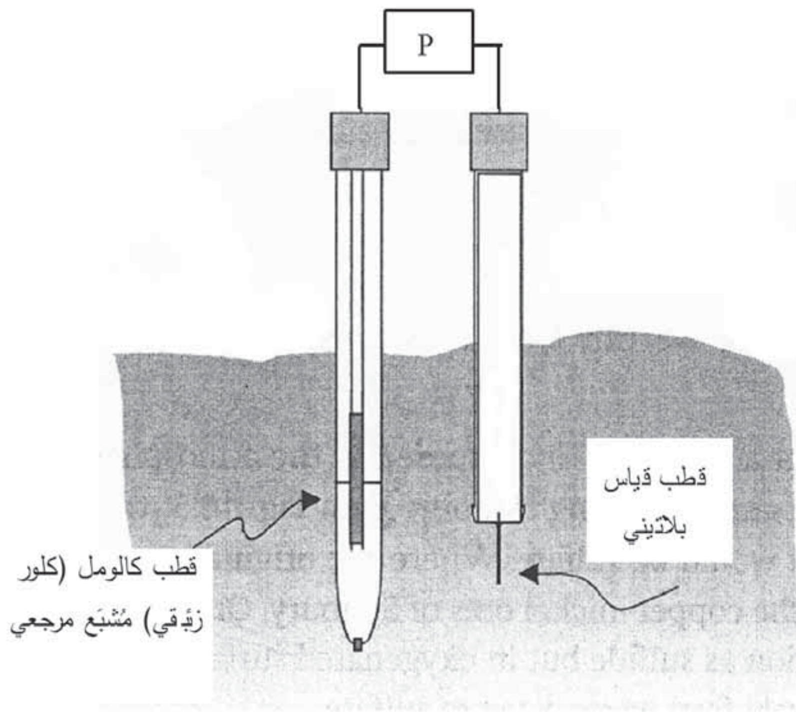
سوف نُعطي مخططات $\mathrm{p}E/\mathrm{pH}$ هامة أخرى في قسم المسائل من هذا الفصل، وثمة مناقشة لمخططات أخرى لاحقاً في هذا الكتاب.

النقطة الرئيسية 4.10 تبيِّن المخططات الثنائية المتغيرات المناطق التي تشيع فيها الأجناس المختلفة، لكنها لا تحتوي على معلومات عن تراكيز تلك الأجناس في أماكن وجودها. وفيما يخص الحالات البيئية، يُعتبر pH و $\mathrm{p}E$ خاصتين مفتاحيتين تحدِّدان طبيعة الأجناس في البيئة المائية. لذا كان مخطط الـ $\mathrm{p}E/\mathrm{pH}$ صيغة شائعة من صيغ المخططات الثنائية المتغيرات.

3.10 قياس $\mathrm{p}E$ (Measurement of $\mathrm{p}E$)

من حيث المبدأ، يجب أن يكون قياس $\mathrm{p}E$ سهلاً في البيئة الواقعية. فما هو ضروري لإجراء القياس هو قطب كهربائي خامل يتكوَّن فيه كمون كهربائي تابع لنسبة زوج الإرجاع والأكسدة الموجودان في حالة توازن فعلي. ويمكن لقطب صغير الحجم من البلاتين

أن يفي بالغرض، إضافة إلى قطب مرجعي آخر بغية نسْب الكمون المتكوَّن في القطب الأول إلى قيمة معلومة. وعلى غرار جميع قياسات الكمون، من الضروري ضمان أن يكون التيار المار في دارة القياس ضئيلاً جداً في أثناء عملية القياس. ويتحقَّق ذلك بسهولة باستعمال مقياس جهد إلكتروني. يُري الشكل 7.10 جهازاً ملائماً لتحديد pE. تشابه مكوِّنات منظومة القياس هذه تلك المستعملة لقياس عامل الحموضة pH باستثناء أن قطب البلاتين قد حل محل قطب الـــ pH الزجاجي. ولإجراء القياس، يُغطَّس القطبان في الماء أو يُقحمان في التربة أو الرواسب. ومع أن عملية القياس تبدو بسيطة، فإن حالة عدم التوازن عملياً تجعل القياسات المستقرة وذات المغزى شديدة الصعوبة.



الشكل 7.10: جهاز قياس عامل النشاط الإلكتروني pE في الماء أو التربة أو الرواسب، ويمكن استعماله في المخبر أو الميدان. يتألف قطب القياس غالباً من قرص أو سلك من البلاتين، ويمكن استعمال أي قطب مرجعي ملائم. ويمثِّل P جهاز قياس للجهد (فرق الكمون)، وغالباً ما يكون جهاز قياس جهد إلكترونياً.

المثال 1.10: **حساب $\mathrm{p}E$ من كمون مُقاس**

افترض أنه قد جرى قياسٌ حقلي لكمون ماء مسامات تربة، وأن قيمته كانت 713 mV+ نسبة إلى كمون قطب الكالومل المُشبَع.

يُعاد حساب قيمة E بالنسبة إلى كمون قطب الهدروجين العادي باستعمال كمون قطب الكالومل المشبع المرجعي المعروف الذي يساوي 0.242 V+:

$$E = 0.713 + 0.242\,\mathrm{V}$$

$$= 0.955\,\mathrm{V}$$

ثم تُحسب قيمة $\mathrm{p}E$ باستعمال العلاقة 44.10:

$$\mathrm{p}E = \frac{0.955}{0.0591} = 16.2$$

وقيمة $\mathrm{p}E$ هذه تشير إلى منظومة مؤكسِدة.

وفقاً لما سبق، غالباً ما تحصل حالة عدم توازن في الماء والتربة والرواسب. يُضاف إلى ذلك أن عيّنة بيئية عادية سوف تتألف من كثير من الأجناس التي يمثِّل كل منها جزءاً من عدة أزواج إرجاع وأكسدة ليست في حالة توازن أيضاً. والنتيجة هي كمون غير مستقر دائم التذبذب. لهذا السبب وغيره، من غير الممكن غالبا إجراء قياسات دقيقة لـــ $\mathrm{p}E$ كتلك التي تُجرى لـــ pH. إلا أنه من الممكن عادة الحصول على قيمة تقريبية له وتحديد إنْ كانت المنظومة موجودة في فئة الإرجاع أو الأكسدة. وتبعاً لما يُشير إليه النموذج في الشكل 6.10، حالة الإرجاع والأكسدة الوسيطة نادرة، وهي حالة عابرة تحصل حين الانتقال إلى قيمة لـــ $\mathrm{p}E$ أكبر أو أصغر أكثر استقراراً.

النقطة الرئيسية 5.10 تُحدَّد قيمة $\mathrm{p}E$ بالكمون المتكوِّن في قطب خامل يُغطس في المنظومة المائية. ويمكن لنتائج القياس أن تكون غير مستقرة بسبب حالة عدم التوازن التي غالباً ما تحصل.

مراجع للاستزادة (Additional Reading)

1. Brookins, Douglas G. *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. Berlin; New York: Springer-Verlag, 1988

2. Morel, Franc ois M. M. and Janet G. Hering. *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1993.

مسائل (Problems)

1. خُذ حالة الحمض الكبريتي H_2SO_3 الذي يتكوَّن كمياً حينما ينحل غاز ثاني أكسيد الكبريت في الماء:

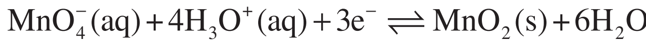
(أ) من دون حساب، وباستعمال ثوابت التفكُّك المناسبة، ارسم مخطط توزُّع جنس وحيد المتغيِّر (α مقابل pH) لهذا الحمض في الماء.

(ب) احسب بدقة تراكيز جميع أجناس الكبريتيت عند pH=7.0.

2. استعمل علاقات وفرضيات الترموديناميك المعتمَدة للبرهان على:

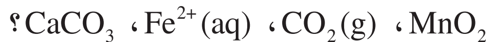
$$n(pE^\circ) = \log K_{eq}$$

3. انظر في توازن محلول مائي يحتوي على ثاني أكسيد المنغنيز الصلب وفق التفاعل التالي:



$$MnO_4^-(aq) + 4H_3O^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 6H_2O$$

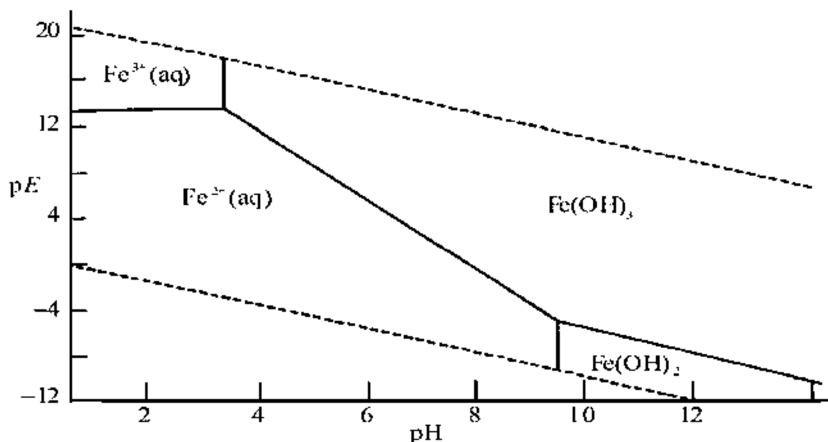
كيف يتأثر pH و pE المحلول بإضافة المواد التالية، كلٍّ على حدة:



MnO_2 ، $CO_2(g)$ ، $Fe^{2+}(aq)$ ، $CaCO_3$؟

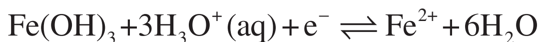
4. أعطى قياس كمون في حقل أرز مغمور بالماء قيمة تساوي 278 mV− نسبة إلى كمون قطب كالومل مرجعي مُشبَع. ما هي قيمة pE لهذه التربة؟

5. لوحِظت سمِّية الحديد أحياناً في نباتات الأرز المزروعة في أرض منخفضة (تربة مغمورة بالماء). استعمل مخطط pE/pH البسيط الخاص بالحديد والمبيَّن في الشكل 10.م1 لتوضيح سبب حصول ذلك.



الشكل 10.م1: مخطط pE/pH **للحديد.**

6. يمكن لهدروكسيد الحديد (III) أن يعمل مؤكسِداً، وفقاً لما يبيِّنه نصف التفاعل التالي:



$$Fe(OH)_3 + 3H_3O^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + 6H_2O$$

(أ) بافتراض pH=7 عند ظروف نظامية، هل يمكن لأكسدة NH_4^+ لتُعطي NO_3^- أن تحصل بهذا التفاعل في عالم الماء؟

(ب) هل يمكن لهذا التفاعل أن يجعل HS^- يتأكسد ويعطي SO_4^{2-} عند pH=9 (عند ظروف نظامية)؟

7. خُذ أجناس اليورانيوم المائية التالية:



$$UO_2^{2+} \rightleftharpoons U^{4+} \rightleftharpoons UOH^{3+}$$

واحسب تركيز الـ UOH^{3+} عند ظروف pH و pE المعتادة للمياه الحمضية التي تُصرَّف من المنجم بافتراض أن $C_U = 1\times10^{-5}\ mol\,L^{-1}$. تساوي قيم ΔG_f° المقدَّرة بـ $kJ\,mol^{-1}$ ما يلي:

UO_2^{2+}	−989.5
UOH^{3+}	−810.0
U^{4+}	−579.3

8. يبيِّن الشكل 10.م2 مخطط pE/pH مكتمل جزئياً لأجناس الزرنيخ.

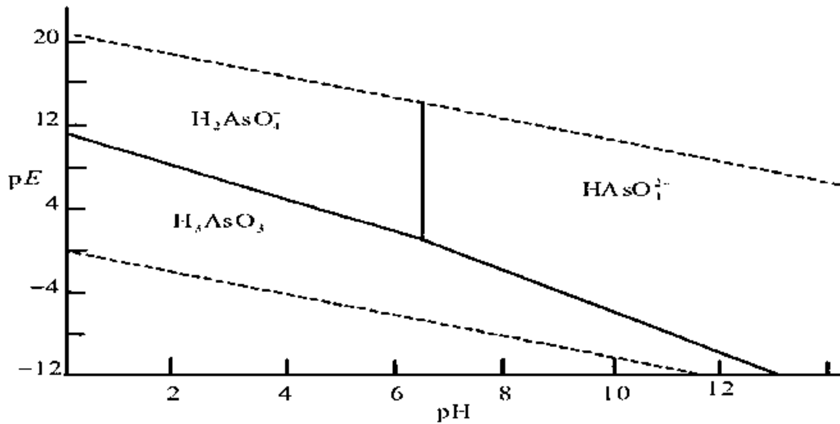
(أ) احسب معادلة الخط (المبيَّن) للحدود $H_2AsO_4(aq)/H_3AsO_3(aq)$.

(ب) احسب معادلات لخطوط (غير مبيَّنة) الحدود $H_3AsO_4/H_2AsO_4^-$ و H_3AsO_4/H_3AsO_3.

افترض أن درجة الحرارة تساوي $25^\circ C$. استعمل للحدود التركيز $1\times10^{-4}\ mol\,L^{-1}$.

(ت) علِّق على أجناس الزرنيخ المتنبَّأ بها في ماء البحر ومياه فضلات المناجم الحمضية. افترض في الحالتين أن المحلول جيد التهوية. قيم ΔG_f° مقدَّرة بـــ $kJ\,mol^{-1}$ هي:

H_3AsO_4	-769.3
$H_2AsO_4^-$	-748.8
H_3AsO_3	-640.0
$H_2AsO_3^-$	-587.7
H_2O	-237.2



الشكل 10.م2: مخطط pE/pH **لبعض أنواع الزرنيخ.**

الفصل الحادي عشر

الغازات الموجودة في الماء

(Gases in Water)

المواضيع المشمولة

كيف تتوزَّع الغازات بين الهواء والماء

- الغازات البسيطة
- الغازات التي تتفاعل مع الماء
- القلوية وعلاقتها بالقضايا البيئية

استقصينا في الجزء الأول من الكتاب بعض طرائق تأثير الطبيعة وتراكيز الغازات الجوية في الظواهر البيئية الهامة، التي لا تقتصر على جودة الهواء في الداخل والخارج فقط، بل تشتمل أيضاً على الإشعاع عند سطح الأرض، وحتى على مناخ الأرض برمّته. ورأينا أيضاً أن الغازات حين انحلالها في قطرات الماء يمكن أن تغيِّر تركيب المطر والأنواع الأخرى من المتساقطات الجوية. ويُعدُّ هذا المثال الأخير، على تأثير كيمياء الهواء في كيمياء الماء، نموذجاً للسيرورات التي تربط مكوِّنات البيئة معاً، وهو يؤكِّد أهمية عدم إغفال المشهد العام في الكيمياء البيئية، حتى عندما يكون الاهتمام منصباً على مكوِّنات محدودة.

وفي هذا الفصل سوف نتحرَّى طرائق أخرى تتوزَّع الغازات بها بين الجو والبيئة المائية. إن جميع الغازات (على غرار الأكسجين وثاني أكسيد الكربون) والمركَّبات الطيارة الأخرى التي يمكن لبخارها أن يكون موجوداً بتراكيز منخفضة في الجو (على

غرار تلك التي في البنزين) تتوزَّع فيما بين الهواء والماء. ويعتمد الوصف الكمّي لها على خواصها بالذات، ومنها ضغط بخارها وقابلية ذوبانها وقابليتها للتفاعل مع الماء والمكوِّنات الأخرى للعالم المائي. ويعتمد توزُّعها بين الهواء والماء أيضاً على خواص البيئة المائية والهوائية، ومنها الظروف الجوية وتركيب المحلول المائي.

وإحدى الحالات التي تَظهر تكراراً الحاجة إلى التعبير عن المدى الذي ينحل به غاز موجود في الغلاف الجوي بنسبة مزج معينة في المياه الطبيعية. يمكن في كثير من هذه الحالات افتراض أن ثمة توازناً بين الطورين. أما الحالة الأخرى المعاكسة فهي التعبير عن المدى الذي تتطاير به جزيئات طبيعية موجودة في الماء إلى الجو. إذا كان الغلاف الجوي مغلقاً ومحدود الحجم، فإن حسابات التوازن يمكن أن تكون كافية هنا أيضاً. لكن ما هو أكثر شيوعاً هو أن التطاير يحصل في الغلاف الجوي المفتوح، مثلاً، حينما يتبخَّر مبيد حشرات عضوي محلول في كتلة مائية وينطلق إلى الغلاف الجوي في يوم دافئ عاصف بالرياح. في هذه الظروف، لا يمكن للتوازن أن يحصل، ويتأثَّر معدَّل التطاير كثيراً بحركة الهواء والماء وبدرجة الحرارة، وبعوامل أخرى ذُكِرت آنفاً. وفي هذا الفصل، لن نتطرَّق إلا إلى حالات التوازن فقط.

1.11 الغازات البسيطة (Simple gases)

قانون هنري وعلاقة التوازن بين الغازات التي في الهواء والماء

(Henry's law describes the equilibrium relation between gases in air and water)

في السياق الحالي، نعرِّف الغاز البسيط بأنه غاز كالأكسجين أو النتروجين اللذين ينحلان في الماء بصيغتيهما الجزيئيتين، O_2 أو N_2، ولا يخضعان إلى أي تفاعلات كيميائية أخرى مع الماء. وفي حالة التوازن، يُعبَّر عن تركيز الغاز البسيط بعلاقة قانون هنري (Henry's law). ويقوم قانون هنري على قانون رَؤول Raoult's law، ويكون صالحاً حينما يكون التركيز في الماء صغيراً (من رتبة المِلِّي مول أو أقل عادة). أما صيغته الأساسية فهي:

$$P_g = KX_1 \qquad (1.11)$$

P_g هو ضغط الغاز الجزئي في الجو مقدَّراً بالــ Pa، و K هو ثابت قانون هنري مقدَّرا بالــ Pa (K تابع لدرجة الحرارة ونوع الغاز والمذيب الذي هو الماء دائماً في السياق البيئي)، و X_1 هي النسبة المولية في حالة التوازن (وهي بلا وحدات) للغاز المنحل في الطور السائل (المائي).

وفيما يخص اهتماماتنا هنا، ثمة صيغة أكثر فائدة (وذات دقة كافية حينما تكون التراكيز منخفضة في العيّنات البيئية) تقوم على مقلوب المعادلة 1.11 وتستعمل الوحدات المولية للتركيز في المحلول المائي:

$$[G]_l = K_H P_g \qquad (2.11)$$

$[G]_l$ هو تركيز الغاز المنحل في حالة التوازن في الطور السائل (المائي) مقدَّراً بــ $mol\,L^{-1}$، و K_H هو ثابت قانون هنري مقدَّراً بــ $mol\,L^{-1}Pa^{-1}$، و P_g هو ضغط الغاز الجزئي في الجو مقدَّراً بالــ Pa، وهو نفسه المستعمل في العلاقة 1.11.

عند الرجوع إلى مصادر بيانات أخرى في سياق تطبيق قانون هنري في الحسابات البيئية من الضروري الانتباه إلى الصيغة الجبرية للمعادلة المستعملة وإلى الوحدات المستعملة للتركيز في الطورين (انظر المسألة 5.11). ويمكن تحقيق ذلك دائماً بالمعاينة الدقيقة لوحدات ثابت قانون هنري. يتضمن الجدول 1.11 قيم K_H المعرَّف في العلاقة 2.11 لغازات مختلفة.

الجدول 1.11 ثوابت قانون هنري لغازات مختلفة منحلّة في الماء عند $25^\circ C$

الغاز	$K_H/(mol L^{-1} Pa^{-1})$
O_2	1.3×10^{-8}
N_2	6.4×10^{-9}
CH_4	1.3×10^{-8}
CO_2	3.3×10^{-7}
SO_2	1.8×10^{-5}
NH_3	5.7×10^{-4}
Hg	8.6×10^{-7}
CCl_4	3.7×10^{-7}
CH_3COCH_3	3.9×10^{-3}

تركيز الأكسجين في المياه الطبيعية

(The concentration of oxygen in natural waters)

يُعتبر تركيز الأكسجين في الماء المتماس مع الغلاف الجوي المحيط أحد العوامل البيئية الشديدة الأهمية. ويمكننا حساب قيمته في حالة التوازن عند $25^\circ C$ باستعمال العلاقة 2.11 وقيمة K_H الواردة في الجدول 1.11. لكن كي نستعمل المعادلة، يجب حساب ضغط الأكسجين الجزئي في الغلاف الجوي الرطب الفعلي. ولفعل ذلك يجب أولاً العودة إلى الجدول 1.8 الذي يُعطي نسب مزج الغازات الهامة في الجو بصيغة نسبة مئوية. تكافئ نسبة المزج المئوية 20.9% نسبة مزج كسرية تساوي 0.209. وبناء على تعريف نسبة المزج، تُعتبر هذه النسبة نسبة الأكسجين المولية في الغلاف الجوي الجاف. لكن نظراً إلى أن الغلاف الجوي على تماس مع الماء، فإن بخار الماء سوف يكون موجوداً. لذا، لوضع تقدير أولي نفترض أن نسبة المزج الجوية للماء يمكن أن تُؤخذ من منحني ضغط البخار المبيَّن في الشكل 1.8. إذا طرحنا الضغط الجزئي للماء من الضغط الكلي، نتَج الضغط الكلي الجاف (P_{dry}) لمكوِّنات الجوي الجوي الجافة. وبضرب P_{dry} بنسبة مزج الأكسجين، نحصل على ضغط الأكسجين الجزئي في الغلاف الجوي الحقيقي.

المثال 1.11 **تركيز الأكسجين O_2 في الماء**

$$P_{O_2} = \overbrace{(P^\circ - P_{H_2O})}^{P_{dry}} X_{O_2} \tag{3.11}$$

P° هو الضغط الجوي عند $25^\circ C$، و $P_{H_2O} = 3.2\times10^3$ Pa عند $25^\circ C$.

$$P_{O_2} = (1.01\times10^5 - 3.2\times10^3)\text{Pa}\times0.209$$
$$= 2.04\times10^4\,\text{Pa}$$

وباستعمال المعادلة 2.11 ينتُج:

$$[O_2]_{aq} = 1.3\times10^{-8}\text{mol L}^{-1}\text{Pa}^{-1}\times2.04\times10^4\,\text{Pa}$$
$$= 2.7\times10^{-4}\,\text{mol L}^{-1}$$
$$= 8.5\,\text{mg L}^{-1}$$

يُعتبر التركيز المساوي $8.5\,mg\,L^{-1}$ أو 8.5 ppm عند $25^{\circ}C$ مميِّزاً للماء الغني بالأكسجين، ومن أمثلته الماء السطحي في البحيرات النظيفة أو الأنهار السريعة الجريان، أي البيئات المائية التي تظهر في الجزء العلوي من مخططات $pE\,/\,pH$. وتحصل قيم pE المنخفضة عندما يُستهلك الأكسجين، وسوف نرى في الفصل 15 أن ذلك شائع كثيراً في المياه التي تحتوي على كميات كبيرة من المادة العضوية القابلة للتفسُّخ. ويمكن لكثير من الظواهر الطبيعية أو الأنشطة البشرية أن تؤدي إلى تلك الحالة، ومنها على سبيل المثال ما يحصل في المستنقعات أو في التجمعات المائية التي تُرمى فيها فضلات عضوية غير معالَجة.

إن من المهم أن نتذكر في الحالات الأخرى، التي تكون فيها نسبة مزج الغاز هي المعطاة، كما في المثال السابق، أن تلك الحسابات تنطبق على الغلاف الجوي الجاف. ولجعل الحسابات دقيقة، يمكن إدخال تصحيح في ضغط الماء الجزئي على غرار ما فعلناه هنا. لكن نظراً إلى أن هذا التصحيح صغير (نحو 3% في مثالنا) فإنه غالبا ما يُهمل.

تزداد قيمة ثابت هنري، ومن ثَمَّ قابلية انحلال (solubility) الأكسجين (ومعظم الغازات الأخرى) في الماء، مع انخفاض درجة الحرارة. هذا يعني أن تطاير الأكسجين من الماء ماصّ للحرارة، وأن انحلاله ناشر للحرارة، وهذا ما يحصل طبعاً. وعند $5^{\circ}C$، تساوي قابلية انحلال الأكسجين نحو $12.4\,mg\,L^{-1}$، في حين أنها تساوي $7.5\,mg\,L^{-1}$ عند $30^{\circ}C$. وتعتمد قابلية الانحلال أيضاً على قوة المحلول الأيونية، وهي أقل إلى حد ما ضمن ظروف الملوحة العالية (ماء البحر).

الأكسجين الجزيئي في ماء البحر

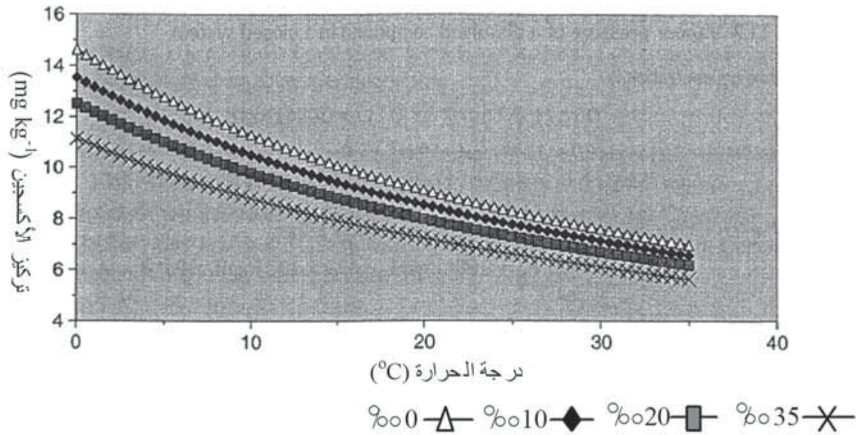
(Molecular oxygen in sea water)

تقع تراكيز الأكسجين الجزيئي، ذلك الجنس الهام المنحل في الماء، الذي لم يُذكر في الجدول 1.9، بين 5.7 وأكثر قليلاً من $14.5\,mg\,kg^{-1}$، تبعاً لكل من درجة الحرارة والملوحة (عُرِّفت الملوحة في الفصل 10). وتحصل القيم المنخفضة عندما تكون الملوحة 35‰ ودرجة الحرارة $35^{\circ}C$، في حين أن القيم العالية تحصل عندما تقترب الملوحة من 0‰ وتقترب درجة الحرارة من $0^{\circ}C$. طبعاً، بيئات مصبات الأنهار هي التي تتغير فيها الملوحة تغيُّرات كبيرة ترافقها أكبر التغيُّرات في تراكيز الأكسجين. أما

في البحر، حيث يمكننا اعتبار الملوحة ثابتة عند نحو 35‰، فإن تغيُّرات درجة الحرارة وحدها هي التي تحدد مقدار قابلية انحلال الأكسجين في الماء. يقترب تركيز الأكسجين في مياه المحيطات من $11\,\mathrm{mg\,kg^{-1}}$ عند $0^{\circ}\mathrm{C}$ (الشكل 1.11). لكن ملوحة ماء البحر تجعل حسابات قانون هنري التي أُجريت آنفاً غير ملائمة تماماً لتحديد تركيز الأكسجين بدقة. لذا طوَّر بنسون (Benson) وكراوس[1] (Krause) معادلة لحساب قابلية انحلال الأكسجين في ماء البحر:

$$\ln C_s = A + B/T + C/T^2 + D/T^3 + E/T^4 - S \times (F + G/T + H/T^2)$$

وحدات C_s هي $\mu\mathrm{mol\,kg^{-1}}$، و T هي درجة الحرارة بالكلفن، و S هي النسبة الألفية للملوحة، وثوابت المعادلة تساوي: $A = -1.3529996 \times 10^2$، $B = 1.572288 \times 10^5$، $C = -6.637149 \times 10^7$، $D = 1.243678 \times 10^{10}$، $E = -8.621061 \times 10^{11}$، $F = 2.0573 \times 10^{-2}$، $G = -1.2142 \times 10^1$، $H = 2.3631 \times 10^3$.



الشكل 1.11: تغيُّرات تركيز الأكسجين في ماء البحر.

[1] Bruce B. Benson and Daniel Krause, Jr., "The Concentration and Isotopic Fractionation of Oxygen Dissolved in Freshwater and Seawater in Equilibrium with the Atmosphere," *Limnology* and *Oceanography*, vol. 29, no. 3 (1984), pp. 620-632.

استعمال قانون هنري لإجراء حسابات عكسية

(Henry's law used for "reverse" calculations)

يمكن استعمال قانون هنري بطريقة عكسية أيضاً لتحديد ضغط البخار لغاز فوق الماء يحتوي على مادة كيميائية طيارة. خُذ إناءً مغلقاً غير ممتلئ فيه 100 mL من محلول مائي يحتوي على 0.5 g من الخلُّون acetone.

المثال 2.11 **ضغط بخار مركَّب منحل في الماء في منظومة مغلقة**

يساوي تركيز الخلُّون:

$$0.5\,\text{g}/(58.1\,\text{g mol}^{-1}\times 0.1\,\text{L}) = 0.0861\,\text{mol L}^{-1}$$

وتساوي قيمة K_{H} للخلُّون $3.9\times10^{-3}\,\text{mol L}^{-1}\,\text{Pa}^{-1}$. ويُعطى تركيز الخلُّون بـــ:

$$[\text{AC}]_{\text{aq}} = K_{\text{H}} P_{\text{ac}} \qquad (4.11)$$

حينئذ يساوي ضغط بخار الخلُّون فوق المحلول في حالة التوازن:

$$P_{\text{ac}} = [\text{Ac}]_{\text{aq}}/K_{\text{H}} = 0.0861\,\text{mol L}^{-1}/3.9\times10^{-3}\,\text{mol L}^{-1}\,\text{Pa}^{-1}$$

$$= 22\,\text{Pa}$$

وفقاً لما ذكرناه آنفاً، افترضنا في حسابات قانون هنري العكسية هذه حالة التوازن، ولا يمكن اعتمادها عندما يحصل التبخر في جو مفتوح دائم التبدُّل. وثمة عوامل أخرى تحدّ أيضاً من قيام حالة التوازن. فتغلغل بعض الغازات، من قبيل الأكسجين والنتروجين وثاني أكسيد الكربون والميثان وأكسيد النتروز، في طبقة السائل السطحية المتماسة مع الغلاف الجوي المحيط يتصف بالبطء ويحدِّد معدَّل الانتقال من الغلاف الجوي إلى الماء، في حين أن الانتشار ضمن الطور الغازي يحدِّد معدَّل التفاعل في حالة ثاني أكسيد الكبريت وثالث أكسيد الكبريت وكلور الهدروجين. وفي جميع الحالات، يعتمد معدَّل تحقيق التوازن على درجة التماس بين الطورين.

تمثل المسألة التالية حالة يكون فيها الحساب العكسي صحيحاً بسبب طبيعة الغلاف الجوي المغلقة.

المثال 3.11 **ضغط بخار الإثيلين الثلاثي الكلور تحت سطح التربة**

الإثيلين الثلاثي الكلور (trichloroethylene $CHCl=CCl_2$) مذيب هام واسع الاستعمال في صناعتي الكهرباء والإلكترونيات لإزالة الشحوم عن القطع بعد إنتاجها. وقد أدى التخلُّص منه برميه على الأرض من دون حذر إلى تلويث كثير من مصادر المياه الجوفية في مختلف أنحاء العالم[2]. يساوي ثابت[3] قانون هنري لإثيلين ثلاثي الكلور $\log K_H = 1.03$ عند $25^\circ C$ (وحدات K_H هي $L\,atm\,mol^{-1}$). في حالة ماء جوفي يحتوي على 450 ppm من إثيلين ثلاثي الكلور، احسب الضغط الجزئي مقدَّراً بـــ Pa للإثيلين الثلاثي الكلور في مسامات التربة المجاورة الممتلئة بالهواء.

حوّل أولاً قيمة K_H المعطاة بـــ $L\,atm\,mol^{-1}$ إلى قيمة مقدَّرة بـــ $Pa\,L\,mol^{-1}$:

$$\log K_H = 1.03 \Rightarrow K_H = 10.7\,L\,atm\,mol^{-1}$$

$$K_H = 1/(101325\,Pa\,atm^{-1} \times 10.7\,L\,atm\,mol^{-1}) = 9.26 \times 10^{-7}\,mol\,L^{-1}\,Pa^{-1}$$

ثم حوّل التركيز في الماء المقدَّر بـــ ppm إلى قيمة مقدَّرة بـــ $mol\,L^{-1}$. تساوي الكتلة المولية لإثيلين ثلاثي الكلور $131.4\,g\,mol^{-1}$:

$$450\,ppm = 450\,mg\,L^{-1} = 3.4\,mmol\,L^{-1} = 3.4 \times 10^{-3}\,mol\,L^{-1}$$

ثم استعمل العلاقة 2.11 لحساب الضغط الجزئي:

$$P_g = [G]_l / K_H \quad \text{أو} \quad [G]_l = K_H P_g$$

$$P_{TCE} = 3.4 \times 10^{-3}\,mol\,L^{-1} / 9.26 \times 10^{-7}\,mol\,L^{-1}\,Pa^{-1} = 3700\,Pa$$

إن شرط التوازن صحيح في هذه الحالة لأن أجواء عمق التربة مستقرة جداً وتبادل الهواء مع الغلاف الجوي المفتوح في الأعلى شديد البطء.

---

[2] الإثيلين الثلاثي الكلور TCE هو ملوِّث رئيسي للمياه الجوفية في مواقع مختلفة في الولايات المتحدة. وللاطلاع على وصف البرنامج Superfund Program لتنظيف تلك المواقع، انظر:
<http://www.epa.gov./superfund/> .

[3] René P. Schwarzenbach, Philip M. Gschwend and Dieter M. Imboden, *Environmental Organic Chemistry* (New York: Wiley, 1993).

النقطة الرئيسية 1.11 يُعبَّر عن علاقات التوازن بين الأجناس الغازية والقابلة للانحلال في الماء المكوَّنة من مركَّبات طيارة بواسطة قانون هنري. وفي حالة الأجناس البسيطة، أي التي لا تتفاعل مع الماء، يكفي هذا القانون لحساب التوزُّع في حالة التوازن. وينتمي كثير من المركَّبات العضوية إلى فئة الأجناس البسيطة.

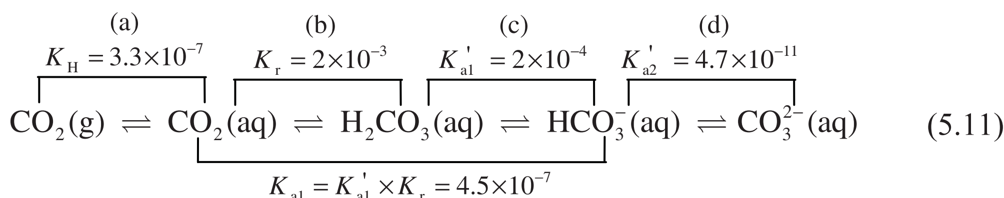
2.11 الغازات التي تتفاعل مع الماء

(Gases that react with water)

ثاني أكسيد الكربون في الماء **(Carbon dioxide in water)**

يتفاعل كثير من الغازات ذات الأهمية البيئية، ومنها ثاني أكسيد الكبريت والأمونيا، مع الماء حين انحلالها فيه، وهذا يمكن أن يزيد قابليتها للانحلال بمقدار كبير جداً مقارنة بما يمكن تقديره بحسابات قانون هنري الأساسية. لذا يجب أخذ تأثير تلك التفاعلات في الحسبان حين حساب قابلية الانحلال. ولعل أهم الأمثلة البيئية للغاز المتفاعل هو ثاني أكسيد الكربون. فحينما ينحل في الماء يتفاعل مؤدياً إلى ظهور أربعة أجناس مختلفة (المعادلة 5.11)، هي أجناس الكربونات. يتطلب حساب قابلية الانحلال الكلية لثاني أكسيد الكربون والتراكيز الإفرادية لأجناس الكربونات تعديل حسابات قانون هنري البسيطة.

إن إجراء الحساب يقتضي النظر إلى سلسلة التفاعلات المبينة في العلاقة 5.11:



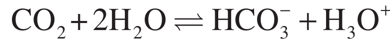
$$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(aq) \qquad (5.11)$$

(a) $K_H = 3.3\times10^{-7}$; (b) $K_r = 2\times10^{-3}$; (c) $K'_{a1} = 2\times10^{-4}$; (d) $K'_{a2} = 4.7\times10^{-11}$

$K_{a1} = K'_{a1}\times K_r = 4.5\times10^{-7}$

- تصف الخطوة (a) التوازن بين ثاني أكسيد الكربون الجوي والمنحلّ الذي يُعبِّر عنه قانون هنري.

- والخطوة (b) هي حالة التوازن بين ثاني أكسيد الكربون المنحلّ وصيغته المائية H_2CO_3. ويُعبَّر عن مدى هذا التوازن بـــ $K_r = [H_2CO_3]/[CO_2(aq)]$ الذي يساوي 2×10^{-3}.
- وتصف الخطوة (c) فقد أول بروتون من H_2CO_3.
- تشير القيمة الصغيرة لثابت التوازن في الخطوة (b) إلى أن معظم الحمض غير المتفكك موجود فعلاً على شكل $CO_2(aq)$. لذا، عندما نصف الطريقة التي يعمل بها ثاني أكسيد الكربون في الماء عمل الحمض نستعمل عادة K_{a1} الذي يضم الخطوتين (b) و (c) والذي يُعبَّر عنه بــ K_r و K'_{a1} لوصف فقد أول بروتون من H_2CO_3، ونكتب التفاعل بالصيغة التالية:



$$CO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$$

- وتعبِّر الخطوة (d) عن فقد البروتون الثاني الموجود في الحمض الكربوني. وهذا يستكمل سلسلة الخطوات المتعلقة بالصيغ الغازية والمائية لثاني أكسيد الكربون، وفقاً للمبيَّن آنفاً.

حساب قابلية ثاني أكسيد الكربون والأجناس ذات الصلة به للانحلال في الماء

(Calculating the solubility of carbon dioxide and related species)

يُجرى حساب قابلية ثاني أكسيد الكربون للانحلال في الماء كالتالي. في الجو الرطب، حيث تساوي نسبة مزجه 378 ppmv، يساوي ضغطه الجزئي (عند $25^\circ C$) ما يلي:

$$P_{CO_2} = (1.01\times10^5 - 3.2\times10^3)\times378\times10^{-6}\,\text{Pa} = 36.9\,\text{Pa}$$

وباستعمال المعادلة 2.11، يُحسب تركيز $CO_2(aq)$:

$$[G]_l = [CO_2(aq)] = 3.3\times10^{-7}\ mol\,L^{-1}Pa^{-1}\times36.9\,Pa = 1.2\times10^{-5}\ mol\,L^{-1}$$

وتتحدَّد تراكيز أجناس الكربونات المائية الأخرى باستعمال العلاقات المألوفة في المركَّبات الحمضية–القاعدية. وفي هذه الحسابات وغيرها، تدل الحاصرتان القائمتَيْ الزاوية [ ] على التركيز المولي المائي، وهو تقريب للأنشطة المذكورة في الفصل 10:

$$[H_2CO_3(aq)] = K_r\times[CO_2(aq)] = 2.4\times10^{-8}\ mol\,L^{-1} \qquad (6.11)$$

$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[CO_2]} = 4.5\times10^{-7} \qquad (7.11)$$

وإذا لم تكن ثمة مصادر أخرى لأجناس الحمض والكربونات غير ثاني أكسيد الكربون، كان:

$$[HCO_3^-] = [H_3O^+] = \left([CO_2(aq)]\times K_{a1}\right)^{1/2} = 2.3\times10^{-6}\ mol\,L^{-1} \qquad (8.11)$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{[CO_2(aq)]\times K_{a1}\times K_{a2}}{[H_3O^+]^2} = 4.8\times10^{-11}\ mol\,L^{-1} \qquad (9.11)$$

ونظراً إلى أن $H_2CO_3(aq)$ موجود دائماً بتركيز منخفض مقارنة بـــ CO_2، أي بـــ 0.2% من تركيز الأخير تبعا لقيمة K_r، فإن تركيزه لا يُحسب عادة. ويعتمد تركيزاً الجنسين HCO_3^- و CO_3^{2-} على طبيعة المحلول وعلى عامل حموضته pH. في المثال الحالي، تساوي القابلية الكلية لانحلال جميع أجناس الكربونات $1.4\times10^{-5}\,mol\,L^{-1}$ باعتبار $CO_2(aq)$ و $HCO_3^-(aq)$ أكثر الصيغ أهمية من الناحية الكمية.

لاحظ أن الحسابات السابقة تشير إلى أن تركيز أيون الهدرونيوم في الماء المتوازن مع ثاني أكسيد الكربون الجوي يساوي نحو $2\times10^{-6}\ mol\,L^{-1}$ (العلاقة 8.11)، وهذه قيمة توافق قيمة لعامل الحموضة تساوي 5.7. وهذه هي قيمة عامل حموضة المطر النظيف، أو أي ماء نقي آخر متوازن مع ثاني أكسيد الكربون الجوي، وفقاً لما ناقشناه في الفصل الخامس.

تأثير صخور الكربونات في قابلية ثاني أكسيد الكربون للانحلال في الماء

(The influence of carbonate rocks on carbon dioxide solubility)

في كثير من الحالات البيئية، يحصل تماس بين الماء وثاني أكسيد الكربون الجوي وبينه وبين حجر الجير $CaCO_3$ أو صخور كربونات أخرى. وإذا كانت المنظومة في حالة توازن، تُحسب تراكيز جميع الأجناس الهامة في الماء وفقاً لما يلي.

$$K_H = \frac{[CO_2]}{P_{CO_2}} = 3.3\times10^{-7} \qquad (10.11)$$

$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[CO_2]} = 4.5\times10^{-7} \qquad (11.11)$$

$$K_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]} = 4.7\times10^{-7} \qquad (12.11)$$

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 5\times10^{-9} \qquad (13.11)$$

وفي كثير من المحاليل، يجب أن تكون الشحنة الكلية للأيونات الموجبة والسالبة متساوية. وفي الحالة الراهنة، يُعبَّر عن توازن الشحنات بالعلاقة 14.11 (يجب أن تحقِّق قيم التراكيز توازن الشحنات):

$$2[Ca^{2+}]+[H_3O^+]=[HCO_3^-]+2[CO_3^{2-}]+[OH^-] \qquad (14.11)$$

وعندما تكون قيمة pH في المجال 6–9، يكون:

$$[H_3O^+] \ll [Ca^{2+}]$$

ومن الشكل 2.1،

$$2[CO_3^{2-}] \ll [HCO_3^-], \qquad [OH^-] \ll [HCO_3^-]$$

لذا تتبسَّط العلاقة 14.11 إلى:

$$2[Ca^{2+}] = [HCO_3^-] \qquad (15.11)$$

ومن العلاقات 10.11 و 11.11 و 12.11 ينتُج:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_{a1} \times K_{a2} \times K_H \times P_{CO_2}}{[H_3O^+]^2} \qquad (16.11)$$

ومن العلاقتين 13.11 و 16.11 ينتُج:

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_{sp}[H_3O^+]^2}{K_{a1} \times K_{a2} \times K_H \times P_{CO_2}} \qquad (17.11)$$

ومن العلاقات 10.11 و 11.11 و 15.11 و 17.11 ينتُج:

$$[HCO_3^-] = \frac{P_{CO_2} K_H K_{a1}}{[H_3O^+]} = \frac{2K_{sp}[H_3O^+]^2}{K_{a1} \times K_{a2} \times K_H \times P_{CO_2}} \qquad (18.11)$$

ومن العلاقة 18.11 ينتُج:

$$[H_3O^+]^3 = \frac{K_H^2 K_{a1}^2 K_{a2} P_{CO_2}^2}{2K_{sp}} \qquad (19.11)$$

وقد بيَّنا آنفاً أن الضغط الجوي الجزئي لثاني أكسيد الكربون يساوي 36.9 باسكال، وأن تركيزه المائي المتوازن يساوي $1.2 \times 10^{-5}\ mol\,L^{-1}$.

من العلاقة 19.11:

$$[H_3O^+] = \left(\frac{(3.3 \times 10^{-7})^2 \times (4.5 \times 10^{-7})^2 \times 4.7 \times 10^{-11} \times (36.9)^2}{2 \times 5 \times 10^{-9}} \right)^{1/3}$$

$$= 5.2 \times 10^{-9}\ mol\,L^{-1}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = 8.3$$

ومن العلاقة 18.11:

$$[HCO_3^-] = \frac{3.3\times10^{-7}\times4.5\times10^{-7}\times36.9}{5.2\times10^{-9}} = 1.05\times10^{-3}\ mol\,L^{-1}$$

ومن العلاقة 16.11:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{4.5\times10^{-7}\times4.7\times10^{-11}\times3.3\times10^{-7}\times36.9}{(5.2\times10^{-9})^2}$$

$$= 9.5\times10^{-6}\ mol\,L^{-1}$$

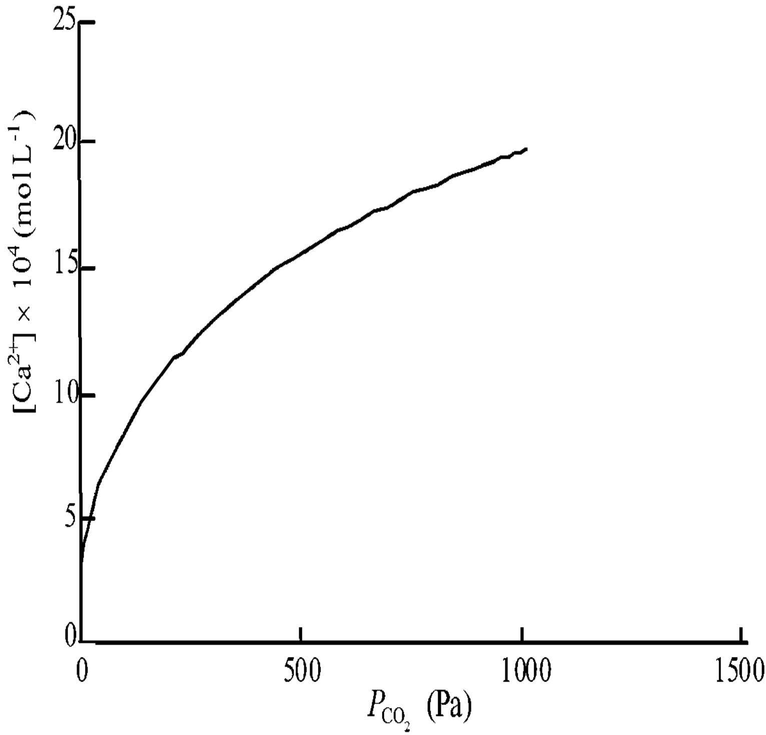
ومن العلاقة 17.11:

$$[Ca^{2+}] = \frac{5\times10^{-9}\times(5.2\times10^{-9})^2}{4.5\times10^{-7}\times4.7\times10^{-11}\times3.3\times10^{-7}\times36.9}$$

$$= 5.3\times10^{-4}\ mol\,L^{-1}$$

تؤكِّد الحسابات أن أهم الأجناس التي تساهم في موازنة الكتلة هما Ca^{2+} و HCO_3^-. ويساوي عامل حموضة المحلول 8.3. والجنسان غير المتفكِّكين CO_3^{2-} و CO_2 موجودان بتراكيز منخفضة فقط. تحقَّقْ مرة أخرى أن هذا منسجم مع مواصفات الكربونات المعطاة في الشكل 2.1.

عندما تختلف قيم P_{CO_2} عن القيم الجوية، تتأثر قابلية انحلال كربونات الكالسيوم أيضاً بما يتوافق مع ذلك. وتحصل هذه الحالة عندما يُحرِّر التنفس الحيوي كميات كبيرة من ثاني أكسيد الكربون (مثلاً في التربة التي تحتوي على أعداد كبيرة من المتعضيات المكروية)، أو عندما يحصل تركيب ضوئي يُخفِّض قيم P_{CO_2} (مثلاً في تجمُّع مائي تنمو فيه الطحالب بنشاط). يبيِّن المنحني في الشكل 2.11 كيفية تأثير P_{CO_2} في قابلية انحلال كربونات الكالسيوم.



الشكل 2.11: قابلية انحلال كربونات الكالسيوم بدلالة الضغط الجزئي لثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي.

بحيرة نْيوس: كارثة بيئية

(Lake Nyos-an environmental disaster)

في الساعة السابعة والنصف من مساء 21 أغسطس (آب) عام 1986 تفاجأ سكان منطقة قريبة من بحيرة نيوس Lake Nyos في الجزء الشمالي الغربي من الكامرون (الشكل 3.11) بسلسلة من أصوات الانفجارات الغريبة. وفي نفس الوقت تقريباً ظهرت غيمة بيضاء فوق سطح البحيرة وبقيت معلقة هناك. وبعد قليل، ومن دون إنذار، انطلق عمود ماء هائل إلى الأعلى من سطح البحيرة. وخلال ثوان فقد جميع سكان المنطقة وعيهم. وبعد حين من الزمن استعاد البعض وعيهم، ووجدوا أن 1700 شخص قد ماتوا مع معظم قطعان الماشية.



الشكل 3.11: موقع بحيرة نْيوس (×) في الكاميرون.

وغدت تلك المأساة الغامضة وغير المسبوقة موضوع استقصاء علمي كثيف. وبقي كثير من التفاصيل عمّا حدث غير واضح، إلا أن من المعروف أن الموت قد ترافق مع انبعاث كثيف لما يزيد على 240000 طن من ثاني أكسيد الكربون من البحيرة.

تقع البحيرة على خط صدوع جيولوجية، وهي من نشأ بركاني. وتساوي مساحة سطحها $1.48\,km^2$ ويصل عمقها إلى 210 متر، وتشابه هيئتها العمودية مخروطاً مبتور

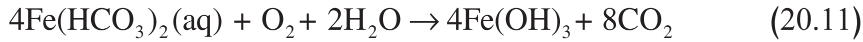
الرأس (الشكل 4.11). وتسمح فتحات التهوية الواقعة تحت الماء بدخول مستمر لثاني أكسيد الكربون بمعدَّل يُقدَّر بـــ $10\,m^3\,min^{-1}$. ويمكن للبحيرة أن تستوعب نحو $1.5\,km^3$ من ذلك الغاز منحلاً في الماء، ويحصل التشبُّع فيها خلال أكثر قليلاً من 20 سنة.

ليس ثمة إجماع في الرأي بخصوص سبب انطلاق غاز ثاني أكسيد الكربون من البحيرة. إلا أن نظريةً لاقت قبولاً واسعاً تقول بأن المطر البارد الذي هطل طوال عدة أيام قبل الكارثة برَّد الماء السطحي، فازدادت كثافته وغرق إلى الأسفل دافعاً مياه الأعماق إلى الأعلى. ووُجد أن التركيز الأعظمي (مقدَّرا بـــ $mmol\,L^{-1}$) لثاني أكسيد الكربون في الماء بدلالة العمق h (مقدَّرا بالمتر) يساوي[4]:

$$[CO_2(aq)] = 40 + 2.9\,h$$

وهذا التركيز ممثَّل بالخط المتقطِّع في الشكل 4.11.

لذا، وعند العمق المساوي 200 متر، يساوي تركيز التشبع لثاني أكسيد الكربون $620\,mmol\,L^{-1}$، أما تركيزه الفعلي فساوي $475\,mmol\,L^{-1}$، أي إنه أقل من تركيز التشبُّع. وأما العمق الذي يساوي فيه التركيز الفعلي تركيز التشبُّع فيساوي 150 متراً. لذا فإن أي ماء عميق يرتفع إلى مستوى أعلى من العمق 150 متراً سوف يُحرِّر غاز ثاني أكسيد الكربون. ويُعتقَد أن الانقلاب الهائل لكتلة ماء البحيرة أدى إلى طرد الغاز مع قذف الماء إلى الأعلى وعلى الشاطئ المحيط بها. وارتفع إلى الأعلى حديد منحل بالصيغة حديد (II) من المناطق العميقة المُرجِعة وتأكسد مكوِّناً بقعة حمراء كبيرة (بقطر يساوي 200 متر) في مركز البحيرة. ومن المحتمل أن يكون اللون الأحمر قد نجم عن أكسيد الحديد (III) المائي المترسِّب:

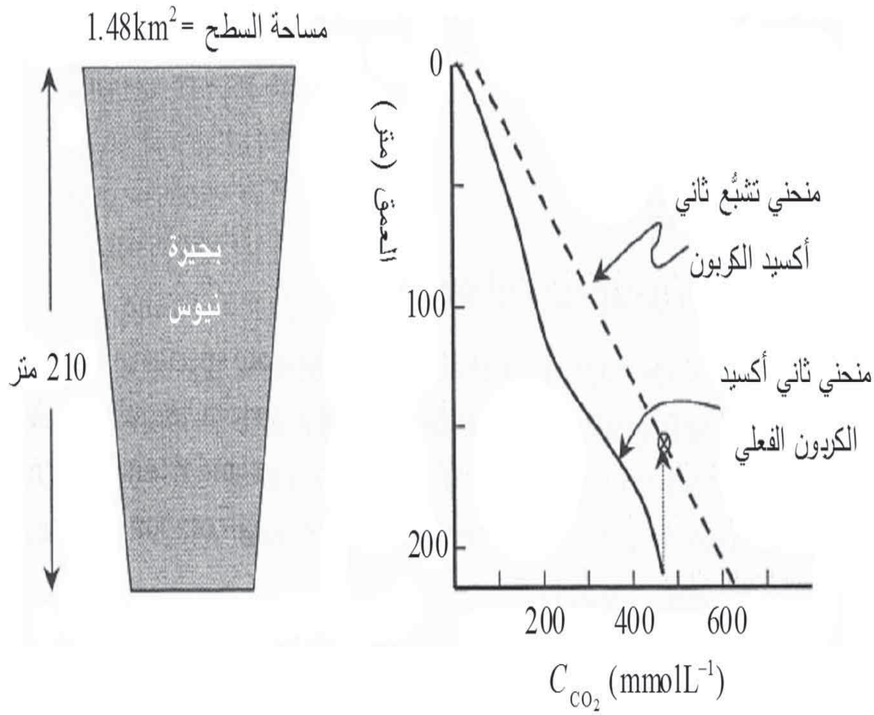


$$4Fe(HCO_3)_2(aq) + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 8CO_2 \qquad (20.11)$$

إن ثمة قلقاً من تكرار الحادث مرة أخرى، ولذا وُضِعت خطط للمساعدة على تحرير مستمر بطيء لثاني أكسيد الكربون من أعماق البحيرة.

---

[4] Y. Nojiri, "Gas Discharge at Lake Nyos," *Nature*, vol. 346 (1990), p. 323.



الشكل 4.11: مقطع عرضاني لبحيرة نيوس على شكل شبه مخروط (المقياس غير متناسب مع الواقع). يُري المنحنيان هيئة تركيز ثاني أكسيد الكربون (المنحني المستمر) ومنحني تشبُّعه (الخط المقطَّع).

النقطة الرئيسية 2.11 فيما يخص الأجناس التي تشارك في تفاعلات في محاليل مائية، من الضروري استعمال علاقات إضافية إلى جانب قانون هنري بغية تحديد التركيز الكلي وتوزُّع الأجناس في الماء. والغازات ذات الخواص الحمضية-القاعدية، ومنها ثاني أكسيد الكربون، تتصف بقابلية للانحلال في الماء تعتمد على قيمة pH.

3.11 القلوية (Alkalinity)

مقدرة الماء على تعديل الحموضة

(Acid-neutralizing capacity of water)

من المفاهيم الموجودة في كيمياء أجناس الكربونات المنحلة في الماء مفهوم القلوية (alkalinity). القلوية هي معيار لمقدرة كتلة من الماء على تعديل الحموضة، وهي هامة جداً في التنبُّؤ بمدى حصول الحموضة في البحيرات والأنهار. ويأخذ أحد تعاريف القلوية في الحسبان المكوِّنات الهامة القابلة للبروتونات في معظم المياه الطبيعية ، وهو معطى بالمعادلة 21.11:

$$\text{alkalinity} = \underbrace{[OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]}_{\text{قابلات بروتونات}} - \underbrace{[H_3O^+]}_{\text{معطيات بروتونات}} \qquad (21.11)$$

وثمة مفهوم آخر أوسع ذو صلة هو المقدرة على تعديل الحموضة (acid-neutralizing capacity ANC) التي تأخذ في الحسبان أن ثمة طيفاً واسعاً من الأجناس القابلة للبروتونات موجودة في الماء الآتي من مناشئ مختلفة.

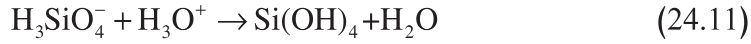
$$ANC = \overbrace{[OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [H_3SiO_4^-] + [HPO_4^{2+}] + [HS^-] + [NOM^-]}^{\text{قابلات بروتونات}} + \cdots$$
$$\underbrace{- [H_3O^+] - 3[Al^{3+}] - \cdots}_{\text{معطيات بروتونات}} \qquad (22.11)$$

في هذا التعريف، تعبِّر NOM عن المادة العضوية الطبيعية natural organic matter في عمود الماء.

إن أجناس البورون والسليكون والفوسفور والكبريت التي تستطيع الإسهام في المقدرة على تعديل الحموضة هي الأجناس التي تقع قيم عامل التوازن p*K* الخاصة بها في مجال تلك التي للماء الطبيعي. والتفاعلات الشائعة لتلك الأجناس هي:



$$B(OH)_4^- + H_3O^+ \rightarrow H_3BO_3 + 2H_2O \qquad (23.11)$$



$$H_3SiO_4^- + H_3O^+ \rightarrow Si(OH)_4 + H_2O \qquad (24.11)$$



$$HPO_4^{2-} + H_3O^+ \rightarrow H_2PO_4^- + H_2O \qquad (25.11)$$



$$HS^- + H_3O^+ \rightarrow H_2S + H_2O \qquad (26.11)$$

أما قيم pK_a فتساوي 9.14 لــ H_3BO_3، و9.66 لــ $Si(OH)_4$، و 7.21 لــ $H_2PO_4^-$، و 7.04 لــ H_2S. ومع أن هذه القيم قريبة جداً من قيمة pH للمياه الطبيعية المختلفة، فإن إسهام هذه الأجناس في تعديل الحموضة في جميع الحالات تقريباً صغير لأن تراكيزها عموماً أصغر من أن يكون لها تأثير ملحوظ. لذا، في كثير من التجمُّعات المائية، تساوي القلويةُ المقدرةَ على تعديل الحموضة تقريباً، وهذا يعني أن الأجناس الوحيدة القابلة للبروتونات والموجودة بتراكيز كبيرة هي أجناس الكربونات وأيونات الهدروكسيل. ونظراً إلى أن معايرة التركيز لا تميِّز بين الأجناس، فإن قياسات القلوية هي في الواقع قياسات للمقدرة على تعديل الحموضة ANC. هذا طبعاً لا ينفي استعمال مصطلح القلوية غالباً بالمعنى الواسع.

تغطي قيم القلوية عادة مجالاً يمتد من أقل من 50 حتى ما يزيد على $2000\,\mu mol\,L^{-1}$. والتجمُّعات المائية الموجودة في مناطق تحتوي قاعدتها الصخرية على حجر الجير هي تلك التي تتصف بأكبر قيم للقلوية.

وخلافاً للأجناس الأخرى التي تدخل في حسابات الــ ANC، يتصف تركيز المادة العضوية الطبيعية بأنه شديد التغيُّر، ويشارك أحياناً بقدر جيد في تعديل الحموضة. وفي حين أن البنية الكيميائية للمادة العضوية الطبيعية تعتمد على مصدرها وتاريخها، فإن القيمة الشائعة للمواقع القابلة للبروتونات على المادة العضوية الطبيعية تساوي $10\,mmol\,g^{-1}$. لذا فإن الــ ANC الخاصة بالبحيرة التي تحتوي على $10\,\mu g\,mL^{-1}$ من المادة العضوية الطبيعية (ولاشيء آخر من معطيات أو قابلات البروتونات) تساوي تقريباً:

$$10\frac{\mu g}{mL} \times 10\frac{mmol}{g} = 100\,\mu mol\,L^{-1}$$

إن هذه القيمة ناجمة عن المادة العضوية الطبيعية فقط. ثمة في الفصل الثاني عشر صورة أكثر تفصيلاً لطبيعة المادة العضوية الطبيعية ولقابليتها لتكون قابلة للبروتونات.

القلوية بوصفها موقٍ في الماء الطبيعي

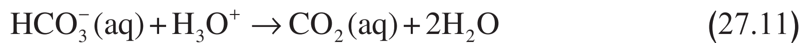
(Alkalinity as a buffer in natural water)

كيف تعمل أجناس الكربونات موقياتٍ (buffers) في المنظومات المائية؟ للإجابة عن هذا السؤال، خُذْ عينتين من الماء عامل حموضة كل منهما pH=7. العيّنة الأولى هي ماء صاف، والثانية تحتوي على أجناس كربونات كافية لتكوين قلوية تساوي $2000\,\mu mol\,L^{-1}$.

إذا أُضيف $1.0\,mmol\,L^{-1}$ من الـ H_3O_+ بصيغة حمض قوي إلى الماء الصافي، انخفضت قيمة pH فيه إلى 3.0. أما إذا أضيفت نفس الكمية إلى الماء العالي القلوية، غدت الحالة أكثر تعقيداً.

أولاً علينا الانتباه إلى الأجناس الموجودة في الماء قبل إضافة الحمض. عُدْ ثانية إلى الشكل 2.1. يجب أن تكون طريقة إعداد هذا الشكل واضحة الآن. عند الانتقال من قيمة pH منخفضة إلى قيمة عالية، ثمة ثلاثة أجناس هي CO_2، و HCO_3^-، و CO_3^{2-}. وتقع نقاط تقاطع المنحني على محور pH عند القيمتين $pK_{a1} = 6.35$ و $pK_{a2} = 10.33$ لمنظومة الكربونات. ويُري مخطط التوزُّع أنه في الماء ذي الـ $pH = 7$ ثمة مقدار مهمل من CO_3^{2-}، ومقدار صغير من CO_2 المنحل، وأن معظم أجناس الكربونات تأخذ الصيغة HCO_3^-. لذا يجب أن تكون القلوية ناجمة عن HCO_3^- وحده من حيث المبدأ.

وحين إضافة $1.0\,mmol\,L^{-1}$ من H_3O^+ إلى $2000\,\mu mol\,L^{-1} (= 2.0\,mmol\,L^{-1})$ من HCO_3^-، يحصل تفاعل يُعطي $1.0\,mmol\,L^{-1}$ من CO_2 المنحل في الماء:



$$HCO_3^-(aq) + H_3O^+ \rightarrow CO_2(aq) + 2H_2O \qquad (27.11)$$

ويبقى $1.0\,mmol\,L^{-1}$ من HCO_3^-. الآن يمكن حساب تركيز أيون الهدرونيوم في الماء بعد إعادة ترتيب العلاقة 7.11:

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a1} \times [CO_2(aq)]}{[HCO_3^-]} = \frac{4.5\times10^{-7} \times 1\times10^{-3}}{1\times10^{-3}} = 4.5\times10^{-7}\,mol\,L^{-1}$$

وهذه قيمة تقابل القيمة $pH = 6.35$.

لقد أدت إضافة هذا المقدار الكبير من الحمض إلى الماء الصافي إلى انخفاض قيمة pH بمقدار 4 وحدات، أي ما يعادل زيادة في تركيز أيون الهدرونيوم بمقدار 10000 مرة. في المقابل، في حالة الماء العالي القلوية، انخفضت قيمة pH بـــ 0.65 وحدة فقط، أي إن أيون الهدرونيوم ازداد بمقدار 4.5 مرة فقط.

القلوية وعامل الحموضة (Alkalinity and pH)

لبيان الفرق بين عامل الحموضة pH والقلوية، خُذِ المثالين الافتراضيين التاليين على الماء وأجناس الكربونات فقط.

المثال 4.11 **قلوية عيّنتين بسيطتين من الماء**

يساوي عامل حموضة العيّنة الأولى 9، وهي لا تحتوي على كربونات أو معطيات أو قابلات بروتونات. وتراكيز الأجناس اللازمة لحساب القلوية فيها هي:

$$[H_3O^+] = 10^{-9}\,mol\,L^{-1}$$

$$[OH^-] = 10^{-5}\,mol\,L^{-1}$$

$$[HCO_3^-] = [CO_3^{2-}] = 0\,mol\,L^{-1}$$

وتُحسب القلوية باستعمال العلاقة 21.11:

$$\text{alkalinity} = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] - [H_3O^+]$$

$$= 10^{-5} + 0 + 0 - 10^{-9}$$

$$= 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$= 10\ \mu\text{mol L}^{-1}$$

أما عامل حموضة عيّنة الماء الثانية فهو أقل قليلاً، ويساوي 8.3، إلا أن العيّنة تحتوي على $NaHCO_3$ بتركيز يساوي $0.01\ \text{mol L}^{-1}$. بالعودة إلى الشكل 2.1 يتبيَّن أن HCO_3^- عند $pH = 8.3$ هو جنس الكربونات الوحيد الهام الموجود في الماء. لذا تساوي تراكيز الأجناس المساهمة في قلوية الماء ما يلي:

$$[H_3O^+] = 10^{-8.3}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[OH^-] = 10^{-5.7}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[HCO_3^-] = 0.01\ \text{mol L}^{-1}$$

بإعادة ترتيب العلاقة 12.11 ينتُج:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_{a2} \times [HCO_3^-]}{[H_3O^+]} = \frac{4.5 \times 10^{-11} \times 0.01}{10^{-8.3}} = 9.4 \times 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

وبذلك تكون قلوية العيّنة الثانية:

$$\text{alkalinity} = 10^{-5.7} + 0.01 + 2 \times 9.4 \times 10^{-5} - 10^{-8.3}$$

$$= 0.01\ \text{mol L}^{-1} = 10\,000\ \mu\text{mol L}^{-1}$$

من الواضح أنه برغم كون عامل حموضة العيّنة الثانية أقل قليلاً من عامل حموضة العيّنة الأولى، فإن قلويتها أعلى كثيراً.

تساعدنا هاتان الحالتان الافتراضيتان على رؤية الفرق الأساسي بين التعبير عن الخواص الحمضية القاعدية بدلالة عامل الحموضة والقلوية. يمكن النظر إلى pH على أنه عامل شدة intensity factor يُعبِّر عن التركيز القلوي أو الحمضي المتوفِّر للتفاعل مباشرة. وفي المقابل، القلوية هي عامل مقدرة (capacity factor) يعبِّر عن قابلية عيّنة من الماء لاستدامة تفاعل بإضافة حموض أو أسُس. لاحظ أيضاً أنه يمكن للقلوية أن تكون سالبة القيمة، إي إن التحميض المتوسع قد حصل فعلاً ولم يتبقَّ مقدار ملحوظ من قابلات البروتون في الماء، بل ثمة فائض من الأجناس المعطية للبروتونات.

قياسات القلوية ومغزاها البيئي

(Measurement of alkalinity and its environmental significance)

تُحدَّد قلوية الماء بسهولة بمعايرة (titration) عيّنة منه بحمض. يحصل انتهاء جزء المعايرة بإضافة الكربونات إلى كربونات هدروجين، وإضافة الهدروكسيل إلى الماء بالقرب من $pH = 8$، وتنتُج من هذه العملية قيمة للقلوية الناجمة عن الكربونات. وإذا استمرت المعايرة حتى $pH = 4.5$، يزداد أخذ كربونات الهدروجين للبروتونات بغية تكوين ثاني أكسيد كربون مائي، وتُعطي المعايرة حتى هذه النقطة قيمة للقلوية الكلية. تُقاس في هذه العملية تركيز جميع الأجناس التي تُعايَر حتى قيمة نهائية معينة لـــ pH. ومع أن هذه الطريقة تُعرف عادة بأنها وسيلة لتحديد القلوية، فإنها في الواقع ليست سوى طريقة لتحديد المقدرة على تعديل الحموضة ANC.

ثمة معنى آخر لقياس القلوية بالمعايرة، يُضاف إلى المعنى الذي تنطوي عليه النتيجة التحليلية. فتحميض بحيرة بوضعها الطبيعي مماثل لمعايرة في سلَّم المقاسات الكبيرة، وتوصف البحيرات أحياناً بأنها جيدة الوقاية، أو في حالة انتقالية أو حمضية (الشكل 5.11) تبعاً لموقعها على "منحني المعايرة". حينئذ تعبِّر القلوية عن حجم المنطقة الجيدة الوقاية. حينما تقترب البحيرة من صنف الحالة الانتقالية، لا تكون ثمة حاجة إلا إلى قليل من التحميض الإضافي لدفعها إلى ما بعد نقطة النهاية، وإلى انخفاض حاد في قيمة الـــ pH. تُعتبر هذه البحيرة شديدة الحساسية للإضافات الحمضية من المصادر الطبيعية أو ذات المنشأ البشري. إذن، البحيرات الحمضية هي تلك التي فقدت كل قلويتها، والتي تتميَّز بقيمة للقلوية موجبة صغيرة جداً، أو حتى سالبة.

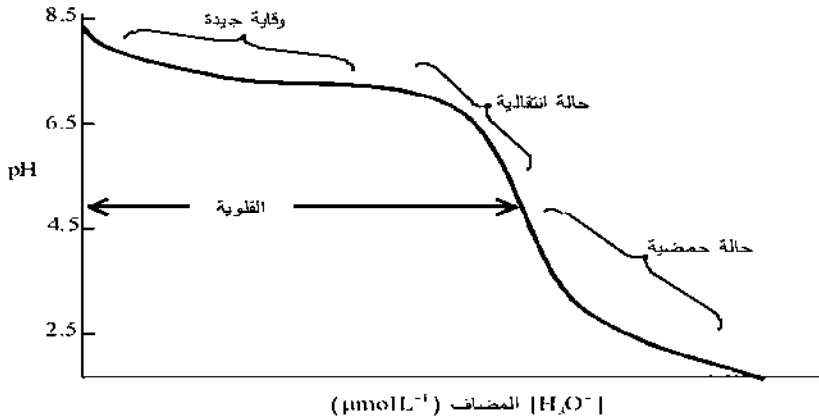
يمكن التعبير عن تصنيف الحساسية للإضافات الحمضية بدلالة القلوية باستعمال وحدات المقدرة على قبول البروتونات $\mu mol\,L^{-1}$ (الجدول 2.11). تعني القيمة العالية للقلوية أنه تجب إضافة مقدار كبير من الحمض بغية إعادة البحيرة إلى المنطقتين الانتقالية والحمضية. وثمة طريقة أخرى للتعبير عن القلوية تقوم على تفاعل تعديل الحموضة ذي أمثال التفاعل الصحيحة بين الكربونات والبروتونات، وتُعطي قيماً مقدَّرة بـــ $mg\,L^{-1}\,CaCO_3$ أو $mg\,L^{-1}\,Ca$. في هذه الطريقة، تقوم العلاقة بين القلوية، معبَّراً عنها بالمقدرة على قبول البروتونات وبكتلة كربونات الكالسيوم (الكتلة المولية تساوي $100\,g\,mol^{-1}$)، على التعليل والحساب التاليين:

$$1mg\ \ CaCO_3 = 1000\,g\,CaCO_3$$

ويساوي هذا المقدار على الأساس المولي:

$$1000\,\mu g/100\,g\,mol^{-1} = 10\,\mu mol\,CO_3^{-2}$$

ونظراً إلى أن كل جنس كربونات قادر على تحييد أيونَيْ هدرونيوم، فإن $10\,\mu mol\,CO_3^{-2}$ تكافئ مقدرة على قبول $20\,\mu mol$ من البروتونات. لذا فإن قلوية محلول يحتوي على $20\,\mu mol\,L^{-1}$ من جنس قابل للبروتونات يمكن أن تُعطى أيضاً بـــ $1\,mg\,L^{-1}\,CaCO_3$.



الشكل 5.11: حالة البحيرة بدلالة الخواص الحمضية-القاعدية.

الجدول 2.11 تصنيف حساسية البحيرة وفقاً لوحدات القلوية المختلفة

الحساسية	قابلات البروتونات ($\mu mol\ L^{-1}$)	$CaCO_3$ ($mg\ L^{-1}$)	Ca^{2+} ($mg\ L^{-1}$)
عالية	200 >	10 >	4 >
متوسطة	400–200	20–10	8–4
منخفضة	400 <	20 <	8 <

مع أنه يبدو من العُرفَيْن الأخيرين أن الأجناس القابلة للبروتونات في التجمُّع المائي هي طائفة الكربونات، إلا أن الواقع ليس كذلك دائماً. فالجنس HCO_3^- أكثر أهمية عادةً، إلا إذا كانت قيمة pH عالية جداً.

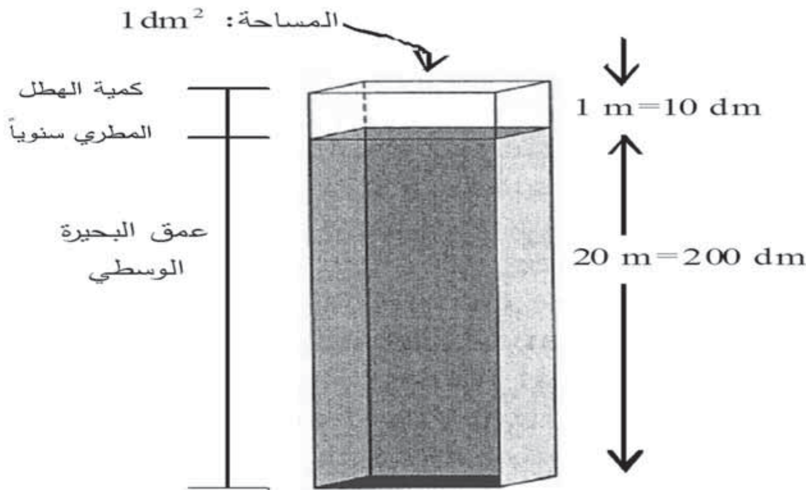
يبيِّن المثال التالي تنبُّؤاً بسيطاً يخصّ بحيرة معزولة شديدة الحساسية للإضافة الحمضية. توجد هذه البحيرة في منطقة ذات قاعدة صخرية غرانيتية، حيث لا توجد أي معدنيات تحتوي على الكربونات. لقد جرى تحديد كثير من البحيرات في منطقة الحزام الكندي وفي مناطق أخرى من العالم تحقِّق الخواص التالية:

القلوية مقدرة على قبول بروتونات $25\,\mu mol\,L^{-1}$، و $1.25\,mg\,CaCO_3\,L^{-1}$.

العمق الوسطي 20 متراً.

مساحة السطح 37 هكتاراً (غير ضرورية للحسابات).

كمية المطر 1000 ميلِّي متر وسطياً في السنة. عامل حموضة وسطي $pH = 4.0$.



الشكل 6.11: عمود ذو مقطع مربع يمثِّل مقطعاً من بحيرة.

خُذْ عموداً مربع المقطع ليمثِّل مقطعاً من البحيرة مساحة سطحه تساوي $1 dm^2$، وفقاً للمبيَّن في الشكل 6.11. يساوي حجم العمود:

$$V_{col} = 20\,m \times 10\,dm/m \times 1\,dm^2 = 200\,dm^3 = 200\,L$$

ويحتوي هذا الحيز على $200\,L \times 25\,\mu mol\,L^{-1} = 5000\,\mu mol$ من معدَّل الحموضة البروتوني. ويساوي مقدار المطر الهاطل على السطح الأفقي لهذا المقطع من البحيرة خلال السنة معدَّل الهطل السنوي مضروباً بمساحة السطح:

$$V_{rain} = 1000\,mm \times 1\,dm^2 = 10\,L$$

ويحتوي هذا الحجم على $10\,L \times 10^{-4}\,mol\,L^{-1}\,H_3O^+$، أي على $1000\,\mu mol$ من البروتونات.

لذا تتنبَّأ الحسابات بأن البحيرة سوف تصبح حمضية بعد نحو 5 سنوات. كان ثمة كثير من الافتراضات في تلك الحسابات، ومنها أن البحيرة معزولة، أي لا يصب فيها شيء ولا يخرج منها شيء، وأنه لا وجود للتأثير المتبادل مع الرسوبيات أو القاعدة الصخرية، وأنه ليس ثمة فقد للحموضة من خلال التسرب إلى المياه الجوفية. لكنْ في الواقع، يمكن للتصريف أن يؤدي إلى زيادة الحموضة، ويمكن لتعديل الحموضة بالتفاعلات البطيئة مع الرسوبيات والقاعدة الصخرية أن يبطِّئ التحميض.

وفي حين أن هذا الحساب ينطبق على البحيرات الحقيقية التي يوجد الكثير من مثيلاتها، خاصة في شمال كندا واسكندنافيا وروسيا، فإن كثيراً من البحيرات الأخرى أقل حساسية للإضافات الحمضية. توضِّح القيم المدرجة في الجدول 3.11 المجال الواسع لقيم قلوية التجمُّعات المائية في العالم.

الجدول 3.11 قيم القلوية في تجمُّعات مائية مختارة من العالم

التجمُّع المائي	القلوية ($mg\,L^{-1}\,CaCO_3$)
بحيرة بايكال (روسيا): بحيرة مفتوحة	104
بحيرة أونتاريو (كندا–الولايات المتحدة): بحيرة مفتوحة	110
نهر الراين (ألمانيا–حدود هولندا)	225
بحيرة فكتوريا (أوغندا–قرب جينجا)	52
بحيرة ماجادي (كينيا): ماء سطحي	280000

من المفيد التعليق على القيمة الشديدة الشذوذ الخاصة ببحيرة ماجادي. تقع هذه البحيرة في الجزء الأسفل من وادي ريفت في شرق أفريقيا. وهي تتغذى بماء جوفي يأتي من هطول الأمطار على المرتفعات المجاورة لها. ويُغْنَى الماء بالصوديوم والكربونات وأيونات أخرى تُنتَزع من القاعدة الصخرية والتربة، ويزداد تركيز تلك الأجناس بسبب التبخُّر الناجم عن مناخ المنطقة الحار والجاف. ويترسَّب عليها مركَّب صلب يسمى ترونا trona، هو في الأصل كربونات صوديوم تتساقط من الغلاف الجوي، وهذا ما جعل البحيرة بمعظمها أرضاً صلبة تتناثر فوقها أحواض من ماء شديد الملوحة يزيد عامل حموضته على 10، ولذا يتصف بالقلوية العالية.

بحيرات أديرونداك والمتساقطات الحمضية

(Adirondack lakes and acid precipitation)

ثمة دليل واعد[5] على أن تحميض البحيرات الناجم عن الأمطار الحمضية يمكن أن ينعكس بالتحكُّم في ما يصب بها من ماء حمضي. لقد بدأت البحيرات ذات الحساسية للإضافات الحمضية الواقعة في جبال أديرونداك Adirondack في شرق الولايات المتحدة بإظهار إشارات التعافي من التحميض، وذلك بعد 20 أو 30 سنة من وضع التشريعات الخاصة بانبعاثات ثاني أكسيد الكبريت موضع التنفيذ. وبحلول عام 2000،

[5] Anonymous, "Adirondack Lakes Recovering from Acid Rain," *Environmental Science and Technology*, vol. 37 (2003), p. 202A.

أبدى ما لا يقل عن 60% من البحيرات، التي تغطي منطقة تمتد من نيويورك حتى فرجينيا، مقدرة متزايدة على تعديل الحموضة، مع زيادة وسطية على مدى 8 أعوام تساوي $1.60\,\mu eq\,L^{-1}\,y^{-1}$. وتترابط زيادة المقدرة على تعديل الحموضة ترابطاً جيداً مع معدل تناقص توضُّع الكبريتات في البحيرات، وهذا دليل واضح على أنه مقترن بتناقص انبعاثات ثاني أكسيد الكبريت، من محطات الطاقة الكهربائية ومصانع الفولاذ، التي كانت تحملها الريح إلى البحيرات.

لكن الحدث المفاجئ إلى حد ما هو أن مستويات النترات في البحيرات في تناقص أيضاً، في حين أن انبعاثات أكاسيد النتروجين NO_x وتوضُّع النترات في المنطقة استمرت بمعدَّل ثابت. وإحدى نظيرات تعليل ذلك هي أن الكميات الكبيرة لثاني أكسيد الكربون الناجمة عن احتراق الوقود الأحفوري تزيد من نمو النباتات ضمن نطاق هطول المطار. ويرافق التركيب الضوئي المتسارع في تلك النباتات معدَّلات استهلاك متزايدة للنترات، وهذا ما يحد من مقدار هذا المغذي الحمضي الذي يخرج من التربة ويتراكم في البحيرات.

وقد لوحظ أيضاً أن مستويات الكربون العضوي المنحل تتزايد أيضاً في البحيرات، ولعل ذلك بسبب النمو المتزايد (والتفسُّخ) للكتلة الحيوية في التجمُّعات المائية. ووفقاً لما سوف نبيِّنه في الفصل القادم، تتصف هذه المادة العضوية بقابلية تكوين معقَّدات مع الأيونات المعدنية المنحلة في الماء. من ناحية أخرى، وُجِد الألمنيوم في البحيرات الحمضية، بمعدلات سامة للسمك أحياناً. لكن حين وجوده بصيغ مترابطة عضوياً، تقل سمِّيته.

النقطة الرئيسية 3.11 تُعبِّر قلوية التجمُّع المائي عن مقدرة الماء على تعديل ما يُضاف إليه من حمض. وتُعرَّف القلوية بدلالة نواتج تفكُّك الماء وثاني أكسيد الكربون المائي. إن مقدرة الماء على تعديل الحموضة تأخذ في الحسبان أجناساً أخرى تنحل في الماء، منها المادة العضوية الطبيعية وبعض المركَّبات غير العضوية التي تستطيع أيضاً تعديل الحموضة.

مراجع للاستزادة (Additional Readings)

1. Drever, James I. *The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments*. 3rd ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1997.

2. Schwarzenbach, René P., Philip M. Gschwend and Dieter M. Imboden. *Environmental Organic Chemistry*. 2nd ed. New York: Wiley, 2003.

مسائل (Problems)

.1 تقع بحيرة تيتيكاكا على ارتفاع 3810 متر فوق سطح البحر في جبال الأنديز البوليفية. حدِّد الضغط الجوي واحسب قابلية الأكسجين للانحلال في مائها عند درجة حرارة تساوي $5^{\circ}C$ (يساوي ثابت هنري عند درجة الحرارة هذه $1.9\times10^{-8}\ mol\,L^{-1}\,Pa^{-1}$).

.2 تساوي قابلية انحلال الأكسجين في الماء $8.5\,mg\,L^{-1}$ عند $25^{\circ}C$. ما حجم الحيِّز الذي يشغله $8.5\,mg$ من الأكسجين عند P° و $25^{\circ}C$؟

.3 تساوي قابلية انحلال الأكسجين في الماء $7.5\,mg\,L^{-1}$ عند $30^{\circ}C$. ويحتوي تجمُّع مائي عند درجة الحرارة تلك على $7.0\,mg\,L^{-1}$ من الأكسيجن. ويحوِّل التركيب الضوئي $1.5\,mg$ من الكربون (على شكل ثاني أكسيد الكربون) إلى كتلة حيوية $\{CH_2O\}$ في أثناء يوم حار واحد. هل مقدار الأكسجين المتكوِّن في نفس الوقت كاف لتجاوز مقدار قابليته للانحلال في الماء؟

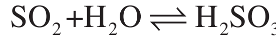
.4 تصب محطات توليد الكهرباء، التي تُغذَّى بالوقود الأحفوري أو النووي، كميات كبيرة من ماء التبريد في بحيرة أو نهر. ناقش معنى *التلوُّث الحراري* *thermal pollution* ضمن سياق مضمون هذا الفصل.

.5 إحدى صيغ قانون هنري المستعملة مع الأكسجين هي:

$$P_{O_2} = K_H' \; X_{O_2}$$

P_{O_2} هو ضغط الأكسجين في الطور الغازي، و X_{O_2} هي نسبته المولية في المحلول. احسب ثابت قانون هنري K'_H عند $25^\circ C$ مقدَّراً بالميغا باسكال.

6. إذا أُدخِل ثاني أكسيد الكبريت على شكل فقاعات في الماء، حصل التفاعلان التاليان:



$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$$



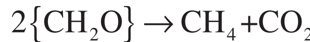
$$H_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H_3O^+ \qquad K_a = 1.23 \times 10^{-2}$$

إذا كان ثاني أكسيد الكبريت SO_2 موجوداً ضمن تيار غاز بتركيز يساوي 10.9 ppbv، وكان ضغط الغاز الكلي 1 atm، وكان عامل حموضة المحلول الناتج 4.89، ما قيمة ثابت قانون هنري اللازمة لثاني أكسيد الكبريت في الماء عند درجة الحرارة هذه؟

7. تساوي قابلية الأكسجين للانحلال في ماء البحر $7.9\,mg\,kg^{-1}$ عند درجة حرارة تساوي $15^\circ C$ وملوحة تساوي 35‰. احسب ثابت قانون هنري K'_H في تلك الظروف.

8. يتسرَّب ماء عفِن من صهريج إلى التربة. وتتفكَّك المادة العضوية لتعطي ثاني أكسيد الكربون. ولا يخرج الغاز من التربة، أي لا تحصل مبادلة للهواء مع الجو الخارجي. ويزداد ضغط ثاني أكسيد الكربون ويُصبح 350 Pa. احسب pH ماء التربة بافتراض عدم وجود موقٍ.

9. يتكوَّن الميثان وثاني أكسيد الكربون ضمن ظروف غير مهوَّاة في أرض مغمورة بالماء من خلال تخمُّر مادة عضوية وفقاً للعلاقة التقريبية التالية:



$$2\{CH_2O\} \rightarrow CH_4 + CO_2$$

احسب الضغط الكلي (P° مضافاً إليه الضغط الناجم عن الماء) عند عمق يساوي 5 أمتار. وتتكوَّن فقاعات غاز عند ذلك الضغط وتبقى متماسة مع الماء عند سطح الترسُّب مدة طويلة كافية لحصول التوازن. احسب تركيز الميثان ($mol\,L^{-1}$) في الماء عند $25^\circ C$.

10. احسب قلوية ماء في حالة توازن مع ثاني أكسيد الكربون الجوي ولا يحتوي على أجناس أخرى باستثناء تلك الناجمة عن حالة التوازن تلك.

11. يساوي عامل حموضة عيّنة ماء من بحيرة هورون (إحدى البحيرات الكبرى في شمال أمريكا) 7.34، وتساوي قلويتها الناجمة عن كربونات الكالسيوم $1.21\,mmol\,L^{-1}$. افترض حالة توازن مع كربونات الكالسيوم الموجودة في الرسوبيات واحسب تركيز أيونات الكالسيوم (مقدَّرة بـــ $mg\,L^{-1}$) في الماء عند $25^{\circ}C$. ما هي الافتراضات التي وُضعت لإجراء الحساب؟

12. تكون نسبة مزج ثاني أكسيد الكربون في غلاف جو التربة غالباً أعلى كثيراً منها في الغلاف الجوي العادي، وذلك بسبب تنفس المتعضيات المكروية (الذي ينتُج منه انبعاث لثاني أكسيد الكربون). بافتراض أن نسبة مزج ثاني أكسيد الكربون في الهواء الموجود في مسامات التربة تساوي 5000 ppmv، احسب pH محلول التربة عند $25^{\circ}C$ بافتراض عدم وجود مصادر أخرى لمعطيات أو قابلات البروتونات.

13. يصل تركيز ثاني أكسيد الكبريت أحياناً في مدينة مكسيكو حتى $200\,\mu g\,m^{-3}$. احسب pH المعلَّقات (الرذاذات) المائية الموجودة في حالة توازن مع هذا الغاز عند $25^{\circ}C$. وافترض في حالة أخرى أن كل ثاني أكسيد الكبريت يتأكسد في المعلَّقات (الرذاذات) بالأوزون وفوق أكسيد الهدروجين لتكوين حمض الكبريت. احسب قيمة pH بعد حصول هذه التفاعلات.

14. تساوي قلوية الماء السطحي في منطقة من المحيط الهندي مجاورة لكينيا $2320\,\mu mol\,L^{-1}$، ويساوي تركيز الكربونات الكلي فيه $2.03\times10^{-3}\,mol\,L^{-1}$. احسب تركيزَيْ HCO_3^- و CO_3^{2-}، وعامل حموضة ماء البحر هذا.

الفصل الثاني عشر

المادة العضوية في الماء

(Organic Matter in Water)

المواضيع المشمولة

نشوء المادة العضوية في البيئة المائية وطبيعتها ومغزى جودها

- نشوء وأصل المادة العضوية الموجودة في الماء
- الوظيفة البيئية للمادة العضوية
- مواد الدُّبال: الخواص
- مواد الدُّبال العضوية: التأثيرات المتبادلة

توجد المادة العضوية بصيغتها المنحلَّة أو الجُسَيْمية في كل تجمُّع مائي، من مياه المحيطات حتى المياه العذبة بشتى أصنافها. والدليل الواضح على وجودها هو اللون البني المُصْفَّر للمستنقعات والبرك، وبدرجة أقل للبحيرات والأنهار. حتى الماء "النظيف"، ومثاله الماء الموجود في أعماق بحيرة في منطقة نائية أو في قاع المحيط، يحتوي على نسبة صغيرة من المادة العضوية على الأقل بتراكيز تقع في المجال $1\text{-}3\,mg\,L^{-1}$.

إن معظم الطرائق التحليلية، المتبعة لقياس المادة العضوية في الماء عملياً، تُحدِّد محتواه من الكربون. يوجد الكربون، وهو العنصر الأساسي في المادة العضوية، أيضاً في البيئة بوصفه مكوِّناً لأجناس غير عضوية ضمن طائفة الكربونات. لذا من الضروري حين قياس محتوى الماء من الكربون أخذ الصيغ العضوية واللاعضوية في الحسبان.

يُضاف إلى ذلك أنه يمكن حدوث تحوُّل فيما بين الأجناس المختلفة في أثناء تفاعلات من قبيل التمثيل الضوئي والتنفس والتفكُّك المؤكسِد. وكما تتوقَّع، فإن كثيراً من التفاعلات التي تؤدي إلى تركيب المادة العضوية أو تفكُّكها هي تفاعلات حيوية.

يوجد الكربون في الجو بصيغة ثاني أكسيد الكربون في المقام الأول، ويوجد في الماء بصيغ مختلفة منها HCO_3^- و CO_3^{2-}، ويوجد في الصخور الرسوبية بصيغة معدنيات الكربونات. ويمثِّل كل من تلك الأجناس مكوِّناً هاماً، من الناحية الكمية، لكل من الماء والهواء واليابسة. أما مقادير مركَّبات الكربون العضوية الموجودة في تلك الأجزاء من الأرض فهي صغيرة عادة، إلا أن دورها أهم كثيراً مما توحي به تراكيزها المنخفضة. يتضمن الجدول 1.12 تقديرات للكميات الكلية للمركَّبات المحتوية على الكربون الموجودة في الجو والماء وعلى اليابسة. ويُفصِّل الملحق أ–2 كتلة النباتات الحيوية الوسطية (مقدرة بـــ $kg\,m^{-2}$ من الكربون) بدلالة الأنواع المختلفة للبيئة الحيوية، ويُري أيضاً إنتاجية كل من تلك البيئات للكربون.

الجدول 1.12 توزُّع الكربون في البيئات الأرضية(*)

خزان الكربون	كتلة الكربون (**Pg** (**))
الجو	720
بيئة اليابسة	
النباتات	830
فضلات تربة سطحية	60
مادة تربة عضوية	1400
خُثّ	500
وقود أحفوري	5000
البيئة المائية (المحيطات)	
متعضيات حية	3
مادة عضوية منحلة	1000
مادة غير عضوية منحلة	37000
مادة كربونات رسوبية	20 000 000

(*) البيانات مقتبسة من:

B. Bolin, "Requirements for A Satisfactory Model of the Global Carbon Cycle and Current Status of Modeling Efforts," paper presented at: *The Changing Carbon Cycle: A Global Analysis*, edited by John R. Trabalka and David E. Reichle (New York: Springer-Verlag, 1986).

(**) pg= petagram= 10^{15g} .

سؤال فرمي

قدِّر مساحة المستنقعات اللازمة لإنتاج كتلة حيوية تكفي لسد حاجة الفرد السنوية الضرورية من الطاقة. قد تكون المعلومات الواردة في الملحق أ-2 مفيدة في إجراء هذا التقدير.

ومع أن الصيغ العضوية للكربون لا تمثِّل إلا نسبة صغيرة من مجموع الكربون الكلي في الكرة الأرضية، إلا أنها جوهرية في كثير من التفاعلات، وهي تؤثِّر في كيمياء البيئة تأثيراً كبيراً يتجاوز كثيراً ما توحي به كتلتها. أما السيرورات التي تتكوَّن بها المادة العضوية الحية، والتأثيرات المتبادلة الكثيرة فيما بينها وبين البيئة، وطرائق تفكُّكها فيما بعد، فهي على درجة كبيرة من الأهمية. وثمة مزيد من المناقشة للعلاقات فيما بين المكوِّنات الحيوية الموجودة في دورة الكربون على الكرة الأرضية في الفصل الخامس عشر وغيره من هذا الكتاب، أما المناقشة الحالية فتخص كيمياء الأجناس العضوية غير الحية في عمود الماء (water column).

تساعدنا الطرائق المختلفة لتصنيف المادة العضوية الموجودة في الماء على فهم العلاقات بين الأنواع الكيميائية المختلفة للمادة العضوية والأصول الطبيعية أو الصنعية لمركَّبات معيّنة. تسمى المادة العضوية ذات المنشأ الطبيعي غالباً المادة العضوية الطبيعية ((Natural Organic Matter (NOM)). ويمكن تقسيم المادة العضوية أيضاً إلى صنفين رئيسيين: المادة العضوية المنحلة ((Dissolved Organic Matter (DOM))، والمادة العضوية الجُسَيْمية ((Particulate Organic Matter (POM)).

1.12 أصول المادة العضوية الموجودة في الماء

(Origins of organic matter in water)

تأتي المادة العضوية الطبيعية من النباتات وبقايا المتعضيات المكروية في المقام الأول. وعلى اليابسة، تنمو النباتات وتتساقط أوراقها، وتموت تاركة جذورها ضمن طبقة التربة العليا وأوساخاً على سطحها. وتزدهر المتعضيات المكروية أيضاً ضمن التربة، وعندما تموت تنضاف كتلتها الحيوية إلى محتوى التربة من المادة العضوية. وتُعتبر

إسهامات المواد التي تفرزها متعضيات حية كبيرة وصغيرة على درجة من الأهمية الحيوية برغم صغر كمياتها. فتلك الجزيئات تؤدي دوراً هاماً حين إفرازها في منطقة مجاورة مباشرة للمتعضي المكروي أو جذر النبات، وذلك بتسهيلها تناول المتعضي المواد الكيميائية أو منعه من ذلك.

وتصبح بقايا المادة العضوية الناتجة على اليابسة، بصيغتها الأصلية أو المعدَّلة كيميائياً، جاهزة للانتقال من التربة إلى عالم الماء. ويحصل الانتقال عادة بسبب المطر الذي يجري أو يتسرب عبر مسامات التربة حاملاً معه مادة عضوية جُسَيْمية أو قابلة للانحلال إلى الجداول والبحيرات والمحيطات، أو إلى المياه الجوفية. وتمثِّل المادة العضوية الواردة من مصادر على اليابسة نسبة هامة من المادة العضوية الكلية، خاصة في التجمُّعات المائية الصغيرة التي على اليابسة.

وتتكوَّن المادة العضوية أيضاً محلياً ضمن التجمُّع المائي، وتُعتبر الأراضي المغمورة، الطبيعية والصنعية، مثالين واضحين لذلك. فالنمو الكثيف للنباتات يكوِّن حصيرة سميكة من المادة المهوَّاة والجذور التي تترسَّب في الماء عند موتها. وتتألف الطبقة العليا من رواسب المستنقعات من مادة عضوية كلياً تقريباً في مراحل مختلفة من التفكُّك، وتذهب المادة المتحللة إلى عمود الماء بصيغة منحلة أو جُسَيْمية. وتسهِّل التجمُّعات المائية الأخرى التي من قبيل الأنهار والبحيرات والمحيطات نمو النباتات والحيوانات المائية، لكنْ بدرجة أقل، وتصبح بقايا تلك الكائنات أيضاً جزءاً من المنظومة المائية الكلية. وعلى غرار ما تفعله المتعضيات المكروية في التربة، فإنها تستوطن العالم المائي بأعداد كبيرة أيضاً، وذلك تبعاً للظروف البيئية. ويقوم بعض المتعضيات، ومنها الطحالب، بالتحليل الضوئي الذي يتطلب ضوء الشمس، ولذا تنمو في الطبقات القريبة من سطح الماء. وتوجد الجراثيم والأنواع الأخرى من المتعضيات المكروية بكثرة في الرسوبيات على وجه الخصوص. وهي جميعاً تتطلب غذاء كي تنمو وتتكاثر. وتُطلق النباتات والمتعضيات المكروية المختلفة عندما تكون حية بعضاً من مفرزاتها إلى عمود الماء. وتفرز الحيوانات المكروية أيضاً مادة عضوية من أجسامها قابلة للانحلال في الماء. وعلى المستوى الشامل، يُقدَّر أن نحو 10% من الأنشطة الجرثومية في الماء موجهة لإنتاج مادة عضوية منحلَّة. يتضمن الملحق أ-2 معلومات عن الإنتاجية الخاصة بتكوين مركَّبات كربون عضوية في التجمُّعات المائية.

تصنيف المادة العضوية المائية

- الكربون العضوي organic carbon OC.
- المادة العضوية organic matter OM. العلاقة التقريبية: $OM \sim 1.7 \times OC$.
- مادة كربون العضوية الكلية total organic carbon matter TOCM. تقاس بسهولة بواسطة محلِّل كربون.
- مادة الكربون العضوية الطبيعية natural organic carbon matter NOCM. في معظم الحالات تعني مادة الكربون العضوية الكلية TOCM.

وتتعدَّل البقايا العضوية الناجمة عن النباتات والحيوانات والكتلة الحيوية المكروية بعد موتها كيميائياً بسيرورات تفكُّك وتركيب جديد مختلفة. ويتيسَّر كثير من التفاعلات التي تكوِّن أجناساً عضوية معدلة بوجود متعضيات مكروية حية في التربة أو الماء. ويذهب بعض الأجناس العضوية الناجمة عن التفكُّك والتركيب إلى عمود الماء بصيغة منحلَّة أو جُسَيْمية.

وإلى جانب المصادر الطبيعية، ثمة المصادر البشرية التي تُسهم في زيادة المادة العضوية في الماء. ومن تلك المصادر كميات كبيرة من الفضلات غير المعرَّفة جيداً التي من قبيل مياه الصرف الصحي ومخلَّفات مناشر الخشب السائلة التي تُصب مباشرة أو بعد المعالجة في الأنهار والبحيرات والبحار. وإضافة إلى الفضلات السائلة الرئيسية، تنجم عن الأنشطة البشرية أيضاً مركَّبات عضوية معيّنة منها مواد كيميائية زراعية ودوائية ونواتج أساسية أو ثانوية للسيرورات الصناعية. ومجال أنواع هذه المواد واسع كسعة مجال الكيمياء العضوية نفسها.

لكن التمييز بين المصادر الطبيعية والبشرية ليس سهلاً دائماً. فمن الواضح أن النواتج العضوية لتفكُّك ورقة نبات تقع ضمن الفئة الطبيعية، في حين أن صب حمض ثلاثي الخل النتريلي (nitrilotriacetic acid) في تيار فضلات معمل لصنع المنظفات، على سبيل المثال، هو حدث من صنع البشر بدون ريب. إلا أن ثمة حالات أخرى الحد الفاصل فيها أقل وضوحاً. فالكلوروفورم (ميثان ثلاثي الكلور) هو هدروكربون مُكلوَر

يُفترض عادة أنه من نواتج سيرورات صناعية فقط. إلا أنه أُثبت أن ملايين الأطنان منه تتكوَّن أيضاً من خلال تفاعلات طبيعية كل عام. وفي الواقع، جرى تحديد أكثر من 1500 نوع من الكلور العضوي (organochlorine) على أنها نواتج طبيعية موجودة في متعضيات حية. وفي حين أن كثيراً منها هو مركَّبات ذات كتلة مولية صغيرة من قبيل الميثان الوحيد والثلاثي الكلور والفينول الثلاثي الكلور-2،4،6، فإن ثمة أيضاً عضويات مكلوَرة ذات كتلة مولية كبيرة نسبياً تتكوَّن في البيئة الطبيعية. لذا تطول لائحة الكيماويات، والعضويات المُكلوَرة، ذات المنشأ الطبيعي والبشري.

النقطة الرئيسية 1.12 المادة العضوية موجودة بدرجات مختلفة وبصيغة منحلَّة أو جُسَيْمية في جميع المياه الطبيعية. وتأتي المادة العضوية من كل من المصادر الطبيعية والبشرية.

عندما نتكلم على كيمياء المادة العضوية الموجودة في عالم الماء، سوف ترى أن من المناسب غالباً تصنيف الأجناس في فئتين تبعاً للحجم الجزيئي:

- جزيئات منفصلة صغيرة، ومنها السكريات البسيطة أو الحموض العضوية ذات الكتلة المولية الصغيرة التي تخضع بنيتها وخواصها الكيميائية إلى دراسة متخصصة. وتقع أيضاً في هذه الفئة أجناس ملوِّثة أخرى من قبيل مبيدات الحشرات الكيميائية.
- الجزيئات الكبيرة التي تُصنَّف على أساس خواصها البنيوية العامة وقابليتها للتفاعل. ويقوم توصيف الجزيئات الكبيرة غالباً على وظائفها العملية، أي على تعريف ينجم عن إجراءات تحليلية معيّنة، لا على خواص بنيوية جوهرية.

يقع كثير من الصيغ الطبيعية للمادة العضوية في فئة الجزيئات الكبيرة، وسوف نسلِّط الضوء في هذا الفصل على هذه الأنواع من المركَّبات.

النقطة الرئيسية 2.12 يمكن العثور على أجناس عضوية معيّنة، بتركيز منخفض عادة، في العيّنات، إلا أن معظم المادة العضوية ينتمي إلى فئات مواد واسعة غير جيدة التعريف.

2.12 قضايا بيئية تخص المادة العضوية المائية

(Environmental issues related to aqueous organic matter)

سُمِّية مركَّبات عضوية معينة

(Toxicity of specific organic compounds)

تُعتبر المادة العضوية الموجودة في الماء هامة لعدة أسباب. أولاً، يمكن للمركَّب أن يكون ساماً بدرجات مختلفة للمتعضيات الحية، ومنها البشر. فالمواد الهدروكربونية المتعددة الحلقات العطرية (polyaromatic hydrocarbons)، وثنائيات الفنيل المتعددة الكلوَرة (polychlorinated biphenyles)، والدايوكسينات (dioxins) جميعها معروفة جيداً، ولقيت شهرة ودراسة واسعتين بسبب إسهاماتها في المشاكل البيئية الحقيقية والمزعومة. ومثلها، يمكن لبقايا المبيدات الحشرية الكيميائية ونواتج استقلابها أن تصل إلى الماء أيضاً. ونظراً إلى استعمالها الواسع النطاق في الزراعة والغابات، حتى في المناطق الحَضَرية، يجب فهم كيفية انتقالها وتفاعلها ضمن البيئة. سوف نناقش في الفصل 20 الكيمياء البيئية الخاصة بالمبيدات الحيوية.

التفاعل مع الأجناس المائية الأخرى

(Reaction with other aquatic species)

ثمة أيضاً طرائق أخرى أقل مباشرة تؤثر بها المادة العضوية في السيرورات البيئية، وهذه الطرائق تستحق الدراسة أيضاً. على سبيل المثال، يصبح القصدير غير العضوي قلوياً في البيئات المائية مكوِّناً مركَّبات من قبيل قصدير أحادي المثيل (CH_3Sn^{3+}) وقصدير ثنائي المثيل ($(CH_3)_2Sn^{2+}$). وتُعتبر سيرورة التحويل القلوي سيرورة حيوية من حيث إنها تحصل في أحشاء السمك أو بواسطة متعضيات مكروية في عمود الماء. وتتصف أجناس القصدير العضوية بأنها أكثر سُمِّية للكائنات الحية من مركَّبات القصدير الأصلية غير العضوية. وتُعزى هذه السمِّية عادة إلى قابلية تلك المركَّبات للانتقال عبر أغشية الخلايا. وتصبح السمِّية أكبر مع تزايد عدد المجموعات العضوية ضمن السلسلة $R_nSn^{(4-n)+}, n = 1\text{-}3$. وتتناسب السمِّية عكساً أيضاً مع طول R، وتبلغ ذروتها عندما تكون R ميثيل أو مجموعة إيثيل. ثمة كثير من الأمثلة الأخرى للمركَّبات العضوية المعدنية ومعقَّدات الربيطات المعدنية العضوية في الحالات البيئية. إن

خواص المركَّبات الكيميائية البيئية وخواص سمِّيتها تختلف دائماً عن تلك التي للمعادن الحرة. وفي بعض الأحيان، تتعزَّز السمِّية، وأحياناً أخرى تنتقل بالتفاعل مع المادة العضوية ضمن البيئة المائية.

استهلاك الأكسجين (Consumption of oxygen)

السمة البيئية الثالثة للمادة العضوية المائية، وخاصة للبقايا الجسِيمة من النباتات والحيوانات والفضلات الصناعية، هي أن المادة العضوية غير الحية يمكن أن تتأكسد بالأكسجين وغيره من العوامل المؤكسِدة في الماء. لذا، تتفكَّك في الماء مستهلكة الأكسجين وتاركة المنظومة المائية في حالة فقر بالأكسجين. وتؤدي حالة الفقر بالأكسجين إلى بيئة ذات عامل نشاط إلكتروني pE منخفض القيمة يمكن أن تغيِّر كيمياء المنظومة برمّتها. ويولِّد نقص الأكسجين أيضاً إجهاداً لكثير من المتعضيات المائية ومنها السمك. وتُشاهد هذه الظروف غالبا على طول المجرى المائي بدءاً من نقطة صب فضلات المادة العضوية فيه.

سوف نرى كلاًّ من هذه الجوانب البيئية للمادة العضوية المائية في الأجزاء التالية من الكتاب. أما هنا فسوف نتحرَّى الخواص الكيميائية للجزيئات الكبيرة عموماً ذات المنشأ الطبيعي الموجودة بصيغ منحلة أو غروية أو رسوبية في البيئة المائية. وتُعتبر الجزيئات الكبيرة ذات الصلة الوثيقة ببيئة اليابسة على درجة من الأهمية أيضاً.

النقطة الرئيسية 3.12 ثمة عدة عواقب بيئية ممكنة لوجود المادة العضوية في الماء. فالمادة العضوية المائية يمكن أن تكون سامة في بعض الحالات، وهي غالباً ما تشارك في تفاعلات مع أجناس مائية أخرى، وعندما تكون موجودة بتراكيز عالية، يمكن أن تؤدي إلى نقص في أكسجين الماء.

3.12 مادة الدُّبال (Humic material)

مادة الدُّبال (humic material) هي صيغة من صيغ المادة العضوية البيئية التي تأتي من النباتات والمتعضيات المكروية. ليست مادة الدُّبال مؤلفة من جزيئات منفصلة محددة، بل هي مجموعة من المواد التي تتكوَّن في التربة والماء وتستقر فيهما لتكون

مكوِّناً رئيسياً للتجمُّعات الكربونية على اليابسة (مادة تربة عضوية) وفي الماء (مادة عضوية طبيعية) (الجدول 1.12). وفي البيئة المائية، تمثِّل مادة الدُّبال نحو 50% من المادة العضوية المنحلَّة في الماء السطحي[1]، وهي موجودة بنفس القدر أيضاً في الرسوبيات العضوية. ونظراً إلى عدم إمكان تحديد جزيئات الدُّبال إفرادياً، يصنَّف على أساس وظيفي في ثلاثة أصناف:

- الحمض الحنطي fulvic acid، وهو نوع من الدُّبال القابل للانحلال في المحاليل المائية مهما كانت قيمة عامل حموضتها pH.
- حمض الدُّبال humic acid، وهو غير قابل للانحلال في الماء في الظروف الحمضية (pH=2)، لكنه قابل للانحلال عند القيم العالية لــ pH.
- الدُّبالين humin وهو غير قابل للانحلال في الماء مهما كانت قيمة pH.

تكوُّن المادة الدُّبالية: مسار التفكيك

(Formation of humic material-degradative pathway)

تتكوَّن المواد الدُّبالية من خلال سلسلة معقدة من التفاعلات المفهومة جزئياً. وقد وُضِعت عدة فرضيات عن تركيبها في الطبيعة. وتبعاً لمجموعة من الفرضيات، تتعدَّل بوليمرات النباتات الحيوية بالتفكُّك لتكوين النواة المركزية للمواد الدُّبالية. وتنص تلك النظريات على أن الجزيئات الكبيرة السهلة التغيُّر، ومنها الكربوهدرات والبروتينات، تتفكَّك في أثناء الهجوم الجرثومي عليها، في حين أن المركَّبات المعاندة أو البوليمرات الحيوية التي من قبيل الليغنين (lignin) وجزيئات البارافين (paraffine) الكبيرة والميلانين (melanin) والكوتين (cutin)، تتحوَّل انتقائياً لتعطي مادة أولية للدُبالين ذات كتلة مولية كبيرة. ويولِّد المزيد من أكسدة هذه المواد مزيداً من المحتوى الأكسجيني بصيغة مجموعات وظيفية من قبيل الحموضة الكربوكسيلية، ومع استمرار السيرورة، تصبح الجزيئات صغيرة وأليفة للماء بقدر يكفي لانحلالها في القلويات. وفي النهاية تصبح الجزيئات أصغر وغنية بالأكسجين بقدرٍ كافٍ للانحلال في كل من الحموض والأسُس.

---

[1] على وجه التقريب، تتألف الــ 50% المتبقية من المادة العضوية المنحلَّة من حموض ذات كتلة مولية صغيرة منها حمض الحمَّاض وحمض الليمون وحمض النمل وحمض الخل (~ 25%) ومركَّبات طبيعية معظمها من الكربوهدرات (~15%) وأجناس أخرى (~ 10%).



تكوين المادة الدُّبالية: مسار التركيب

(Formation of humic material-synthetic pathway)

وتنص فرضية أخرى تقوم على البلمرة بالتكاثف (condensation polymerization) على أن بوليمرات النباتات الحيوية تتفكّك أولاً معطية جزيئات صغيرة، ثم تتبلمر تلك الجزيئات ثانية لتعطي مواد دُبالية. وقد اقتُرح أن الفينولات المتعددة (polyphenols) المركَّبة بواسطة فطريات ومتعضيات مكروية أخرى، مع تلك المتحررة من التفكُّك المؤكسِد لليغنين، تخضع إلى بلمرة مؤكسِدة. وينجم عن ذلك حمض حنطي يمكن أن يكون مادة أولية لحمض الدُّبال ثم الدُّبالين (عكس نظرية التفكُّك).



يمكن لهذه الفرضية أن تفسِّر التشابه الكبير المُشاهَد في المواد الدُّبالية المتكوِّنة من جزيئات كبيرة متنوعة في بيئات مختلفة. وثمة سمات متماثلة في كل من المسارين التفكيكي والتركيبي، ويمكن لكليهما الإسهام في التكوين الفعلي للمادة الدُّبالية تبعاً لظروف البيئة. فمثلاً، يمكن لمسار التفكيك أن يكون المسار المهيمن في الرسوبيات المبلولة وفي البيئة المائية عموماً، في حين أن ظروف التربة التي تخضع للمناخ القاري القاسي قد تُفضِّل طريقة البلمرة المتعددة بالتكاثف.

ومع أن السمات التفصيلية للمسار ليست واضحة تماماً، فإن تكوين المادة الدُّبالية في الحالتين يتضمن تفكيك مادة عضوية طازجة. وحين اكتمال سيرورات التفكيك المؤكسِد، تكون النواتج النهائية ثاني أكسيد الكربون والماء. حينئذ، نصِف التفاعل بالصيغة المبسطة التالية:



$$\{CH_2O\} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (1.12)$$

مفترضين أن الجزء الكبير من المادة العضوية الداخلة في السيرورة ذات تركيب عنصري مشابه لتركيب المادة الكربوهدراتية. لاحظ أن هذا التفاعل الشامل هو نفسه الذي يصِف احتراق الكتلة الحيوية. وتُعطي مكوِّنات النبات العضوية الأخرى ثاني أكسيد الكربون والماء أيضاً بوصفهما الناتجين الرئيسيين للتفكيك المؤكسِد. وحين طمر بقايا النباتات في التربة، يكون الأكسجين المتوفر أقل كثيراً، ويحتوي ناتج التفكُّك النهائي الكربون في حالته الكيميائية المُرجَعة. لذا فإن الطمر العميق للمادة العضوية يمثِّل الخطوة الأولى في تكوين أنواع الوقود الأحفوري المختلفة. وعلى مدى مدة طويلة من الزمن، يضيع معظم الأكسجين الموجود في المادة الحيوية الأصلية، ويكون الناتج النهائي مجموعة من المواد الهدروكربونية إضافة إلى الكربون نفسه.

يمكن اعتبار المادة الدُّبالية المتكوِّنة بإحدى السيرورات السابقة حالة وسيطة في السلسلة الكلية لتفاعلات التفكيك أو إعادة التركيب. لكن خلافاً لكثير من الحالات الوسيطة في التفاعلات الكيميائية التي تُجرى في المخبر، تُعتبر المادة الدُّبالية مادة وسيطة مستقرة، وخاصة في ظروف نقص الأكسجين. وتشير تقديرات لأعمار مواد دُبالية من مصادر مختلفة أُجريت بواسطة الكربون-14 إلى مجال من الأعمار يمتد من نحو 20 سنة للمادة الدُّبالية في الجداول حتى 500 أو 1000 سنة لتلك التي في التربة، أو أطول كثيراً لتلك المقترنة بالخُثّ المطمور أو الرواسب الفحمية.

يُضاف إلى ذلك أنه يمكننا أن نتكهَّن بأن معدَّل التفكيك، وخاصة الأكسدة، لدُبال التربة يمكن أن يتأثَّر بتاريخ التربة وباستعمالاتها. على سبيل المثال، ثُبت أن إزالة الغابات تُسهم في زيادة ثاني أكسيد الكربون في الجو، ليس بسبب تلاشي التركيب الضوئي وانبعاث ثاني أكسيد الكربون حين حرق بقايا الغابات فحسب، بل أيضاً من انبعاث ثاني أكسيد الكربون المتزايد من دُبال الغابة في أثناء تفكُّكه.

مكوِّنات وبنية المادة الدُّبالية (Composition and structure)

يُري تحليل طيف واسع من المواد الدُّبالية أنها تحتوي عادة على الكربون والهدروجين والأكسجين والنتروجين بالنسب المئوية التالية:

كربون	أكسجين	هدروجين	نتروجين	عناصر غير عضوية (رماد)
60−45	45−25	7−4	5−2	5−0.5

ونظراً إلى أن نسبة الكربون غالباً ما تكون قريبة من 60%، يُستعمل عامل تقدير تقريبي يساوي 1.7 لتحويل قيم الكتلة من الكربون العضوي إلى مادة عضوية. ويُستعمل هذا العامل أيضاً لصيغ المواد العضوية غير الدُّبالية في كل من الماء والتربة.

المثال 1.12 **تحويل تركيز كربون عضوي منحل إلى تراكيز مواد عضوية منحلَّة**

احسب تركيز مادة عضوية منحلَّة في بحيرة يساوي تركيز الكربون العضوي المنحل فيها $2.3\,\text{mg}\,\text{L}^{-1}$.

يُقدَّر تركيز المادة العضوية المنحلَّة بـــ:

$$1.7 \times 2.3\,\text{mg}\,\text{L}^{-1} = 3.9\,\text{mg}\,\text{L}^{-1}$$

وكما ذكرنا آنفاً، الكربون العضوي هو الذي يُحدَّد تحليلياً عادة. ثمة في الفصل الخامس عشر مناقشة مختصرة لهذه الموسطات وغيرها المستعملة لقياس المادة العضوية الموجودة في الماء.

وفي حين أن مجالات التراكيز العنصرية المذكورة آنفاً تنطبق على معظم تحاليل المواد الدُّبالية الثلاث، فإن نِسَب الكربون في تلك المواد المأخوذة من مصدر معين تتزايد وفق الترتيب التالي:

الحمض الحنطي < حمض الدُّبال < الدُّبالين

أما ترتيب نِسَب الأكسجين في نفس مجموعة المواد فهو معاكس لهذا الترتيب.

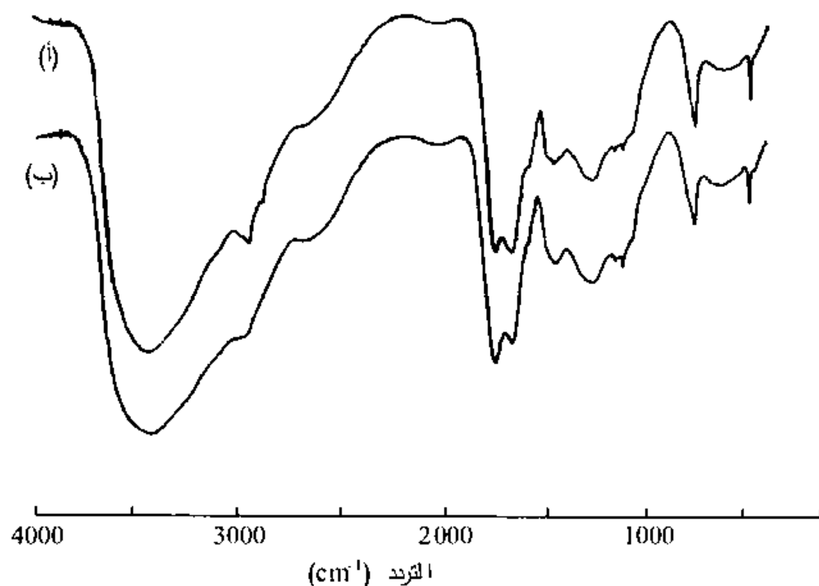
وثمة للبيئة التي تتكوَّن المادة فيها أيضاً بعض التأثير في تركيبها، فنسبة الكربون في دُبال التربة أكبر من نظيرتها في مواد البحيرات والمحيطات الدُّبالية. والعكس صحيح للأكسجين والنتروجين. وثمة بعض الدليل على أن نسبة الدُّبالين في المواد الرسوبية تزداد

مع ازدياد العمق مقارنة بنسبتي حمض الدُّبال والحمض الحنطي. ويتناسب العمق مباشرة مع عمر الرسوبيات، ولذا يتجلى عمر المادة المطمورة في نسبة للكربون أكبر. إن هذه العلاقات شائعة، لكنها لم تُرَ في كل الحالات.

ويدل وجود الأكسجين والنتروجين في المادة الدُّبالية على وجود مجموعات وظيفية معيّنة في الجزيئات الدُّبالية، وسوف نتحرَّى الآن طبيعة هذه الطبيعة الوظيفية. إن أكثر المجموعات الوظيفية المحتوية على الأكسجين أهمية، مع المجالات الشائعة لتراكيزها (مقدَّرة بالميلِّي مول من المجموعة الوظيفية للغرام من المادة الدُّبالية) هي الكربوكسيل (2–6) ومجموعة الهدروكسيل الفينولية phenolic-OH (1–4) ومجموعة الهدروكسيل الكحولية alcoholic-OH (1–4) والكربونيل، بصيغتي الكيتونات والكوينونات (2–6)، والميثوكسيل (0.2–1). والمجموعات الوظيفية هي مواقع كثير من التفاعلات الهامة التي تشارك فيها المادة الدُّبالية:

- وهذه المجموعات هي التي تمكِّن إفرادياً أو مجتمعة من حصول تفاعلات معيّنة للمواد الدُّبالية مع عناصر لاعضوية ومع الجزيئات العضوية الأخرى في منظومات التربة والماء.
- وتُسهم المجموعات الوظيفية أيضاً بدور رئيسي في خواص مبادلة الأيونات في التربة والرسوبيات. وإضافة إلى وجود الأكسجين والنتروجين في المجموعات المذكورة، فإنهما يظهران على شكل وحدات جسرية وفي بنى حلقية.

تُحصَّل المعلومات البنيوية الكمية عن المواد الدُّبالية باستعمال الإجراءات الكيميائية المعتادة. يمكن استعمال طرائق التحليل الطيفي ومنها التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، والتحليل الطيفي بالرنين المغنطيسي النووي بالكربون–13، والتحليل الطيفي بالرنين المغنطيسي النووي ذي زاوية التدويم السحرية (magic angle spinning) بالكربون–13، وذلك على نحو مستقل لتحديد وجود أنماط بنيوية في المادة. وإضافة إلى تأكيد وجود المجموعات الوظيفية المختلفة، تدل طرائق التحليل الطيفي تلك على وجود كل من الصفتين الأليفاتية والعطرية في المادة الدُّبالية. يُري الشكل 1.12 طيف الأشعة تحت الحمراء الذي أعطاه الحمض الحنطي وحمض الدُّبال الموجودين في تربة كينيا، ويتضمن الجدول 2.12 معلومات يمكن استعمالها لتفسير هذا الطيف وغيره.



الشكل 1.12: طيف أشعة تحت حمراء (أ) لحمض الدُّبال و(ب) للحمض الحنطي من تربة أُخذت من موقع بالقرب من بحيرة ناكورو في كينيا. الشكل مُقتبس من:

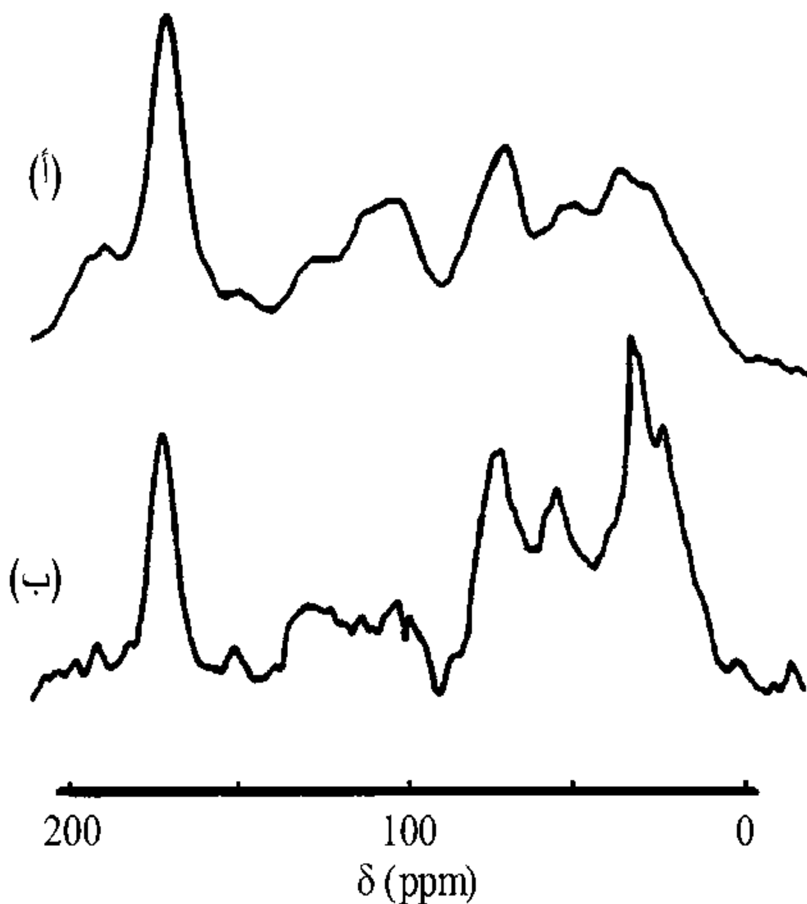
Mechah Charles Zuriels Moturi, "Studies on Humic Substances Extracted from Neutral and Alkaline Soils and Sediments from Kenya," (MSc Thesis, Queen's University, Kingston, Ontario 1991).

لقد نُشِرت أطياف أشعة تحت حمراء لكثير من عيّنات المواد الدُّبالية التي أُخذت من أماكن مختلفة في شتى أنحاء العالم، وهي مشابهة بسِماتها الرئيسية للطيفين المبيَّنين هنا. وتوحي السمات المشتركة لمجالات الأشعة تحت الحمراء الخاصة بكلٍّ من الحمض الحنطي وحمض الدُّبال بأن جميع أنواع المواد الدُّبالية تتشابه كثيراً من حيث صفاتها البنيوية. فالمجالات التي لوحِظت تنسجم مع وجود الوحدات الكيميائية المتوقعة، ومنها مجموعات الهدروكسيل الفينولية والأليفاتية ومجموعات الكربونيل والكربوكسيل، وثمة دليل على العطرية والروابط المزدوجة في الوحدات الأليفاتية. إلا أنه من غير الممكن الحصول على تقديرات كمية لتراكيز المجموعات الوظيفية من طيف الأشعة تحت الحمراء.

ويُري الشكل 2.12 طيفَيْ الرنين المغناطيسي النووي بالكربون–3 لنفس عيّنات الدُّبال الكينية. إن الذرى العريضة والمتراكبة التي تظهر في هذين الطيفين هي من الخصائص المميزة لجميع أطياف المواد الدُّبالية. ويعود هذا في المقام الأول إلى وجود أجناس ذات مغنطيسية مؤقتة من قبيل Fe^{3+} وجذور عضوية مستقرة من مكوِّنات التربة المتبقية في العيّنة. ومع ذلك فإنه ما زال بالإمكان الحصول على معلومات مفيدة، وقد جرى تحديد انزياحات كيميائية وفق المبيّن في الجدول 3.12.

الجدول 2.12 بعض المجالات التي شوهدت في طيف الأشعة تحت الحمراء لحمض الدُّبال والحمض الحنطي

مجال الامتصاص (cm^{-1})	المدلول
3400	اهتزازات مطّ للـــ O–H المترابطة بالهدروجين تولِّدها المجموعات الفينولية ومجموعات الهدروكسيل الأليفاتية.
2920	اهتزازات مط غير متناظرة لروابط C–H الأليفاتية في وحدات CH_3– و $-CH_2$.
2860	امتطاط C–H متناظر للروابط الأليفاتية في وحدات CH_3– و $-CH_2$.
1720	اهتزازات مط لـــ C=H تتولَّد من COOH– وربما من الكربونيل الكيتوني.
1630	قد يكون ناجماً عن امتطاط C=C في الحلقات العطرية، أو امتطاط غير متناظر لـــ COO^-–، أو C=O مترابط بالهدروجين، أو ألكين ماط للـــ C=C مترافق مع مجموعات كربونيل أو روابط مزدوجة أخرى.
1540	اهتزاز مط لـــ C=C عطري أو تشوُّه لـــ N–H.
1420	اهتزاز حني الـــ O–H في الكحولات وحمض الكربوكسيل والفينولات، أو تشوُّه C–H في مجموعات CH_2– و CH_3– الأليفاتية.
1240	امتطاط C–O وتشوُّه O–H في الـــ COOH–.
1050	قد يكون ناجماً عن تشوُّه O–H و امتطاط C–O في السكريات المتعددة ومجموعات الفينول والكحول، أو الـــ Si–O في الشوائب السليكاتية.
940	اهتزازات حني C–H عطري خارج المستوي.
800	اهتزازات حني C–H عطري خارج المستوي.



الشكل 2.12: طيف رنين مغنطيسي نووي بالكربون–13 (أ) لحمض الدُّبال و(ب) للحمض الحنطي من تربة أُخذت من موقع بالقرب من بحيرة ناكورو في كينيا:

Mechah Charles Zuriels Moturi, "Studies on Humic Substances Extracted from Neutral and Alkaline Soils and Sediments from Kenya," (MSc Thesis, Queen's University, Kingston, Ontario 1991).

الجدول 3.12 مدلولات الانزياح الكيميائي في طيف الرنين المغنطيسي النووي بالكربون-13 للحمض الحنطي وحمض الدُّبال(*)

الانزياح الكيميائي (ppm)	المدلول
50-0	كربون أليفاتي مُشبَع غير معوَّض
20-10	مجموعات ميثيل طرفية
50-15	مجموعات ميثلين في سلاسل ألكيل
50-25	مجموعات ميثين في سلاسل ألكيل
33-29	ميثلين C: α و β و δ و ε من مجموعات ميثيل طرفية
50-35	كربون ميثيلين ذو سلاسل ألكيل متفرعة
42-41	كربون-α في حموض أليفاتية
46-45	R_2NH_3
95-50	كربون أليفاتي أحادي الارتباط بذرة O أو N وحدة
61-51	إسترات وإثرات أليفاتية، ميثوكسي، إثوكسي
65-57	كربون في مجموعات C_6 ،CH_2OH في متعدد السكريات
85-65	كربون في مجموعات (CH(OH، حلقة C في متعدد سكريات، كربون أليفاتي مربوط بالإثر
110-90	كربون وحيد الارتباط بذرات O، كربون أنومري anomeric في متعدد سكريات أسيتالي acetal أو كيتالي ketal
160-110	كربون عطري وغير مشبع
120-110	كربون عطري غير معوَّض، هدروجين أريلي aryl
122-118	كربون عطري أورثوي مع كربون عطري معوَّض بالأكسجين
140-120	كربون عطري غير معوَّض وكربون عطري معوَّض بألكيل
160-140	كربون عطري مموَّض بـــ O أو N، إثر عطري، فينول، أمينات عطرية
230-160	كربون كربونيل أو كربوكسيل أو أميد أو إستر
190-160	كربون كربوكسيل
230-190	كربون كربونيل

(*) معظم البيانات مأخوذة من:

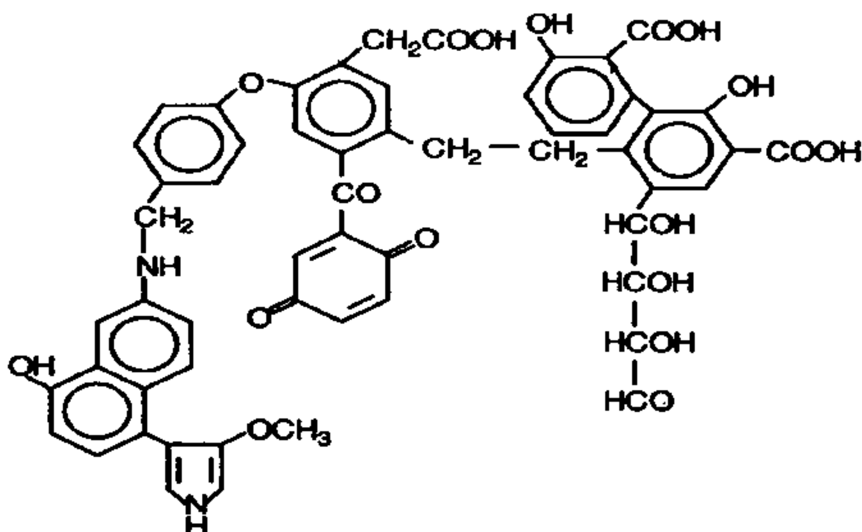
Michael H. B. Hayes, eds., [et al.], *Humic Substances II: In Search of Structure* (Chichester; New York: J. Wiley, 1989).

صحيحٌ أن مطالات ذُرى المنحنيَيْن تعتمد على عدد ذرات الكربون في وحدة بنيوية معينة، إلا أنه من غير المنصوح به إجراء تفسيرات كمية لطيف الرنين المغنطيسي النووي بالكربون−13، لأن مطال الذروة يعتمد أيضاً على البيئة المكروية للذرات وعلى التغيُّرات في ظروف القياس. في الطيفَيْن المبينَيْن، ثمة دليل واضح على وجود مجموعات أليفاتية (30 ppm) ومجموعات ألكوكسيل (55 ppm) ومجموعات وظيفية من نوع الكربوهدرات (75 ppm) ومكوِّنات عطرية (المجال العريض من نحو 100 حتى 140 ppm) ومجموعات كربوكسيلية (175 ppm). وتُبدي أطياف الرنين المغنطيسي النووي للمواد الدُّبالية المأخوذة من مصادر مختلفة في العالم سمات مشابهة.

باستعمال جميع أنواع هذه المعلومات، يصبح من الممكن تكوين فكرة عن البنية الجزيئية للمواد الدُّبالية. يُري الشكل 3.12 جزءاً من بنية افتراضية لجزيء دُبالي عام. إن جميع السمات، أي الصفة الأليفاتية والعطرية والوظيفية المتغيِّرة والطبيعة البوليمرية، ممثلة في هذه البنية.

من الضروري طبعاً أن نُدرك أن الشكل 3.12 لا يمثِّل جزيئاً دُبالياً معيناً، وفي الواقع ليس ثمة من شيء يمكن اعتباره جنساً دُبالياً محدداً في أيٍّ من الفئات الثلاث. وتختلف نِسَب المكوِّنات البنيوية المختلفة من حالة إلى أخرى، وتختلف الكتلة المولية أيضاً. تساوي الكتلة المولية للجزيء المبيّن في الشكل 1056 دالتون، وهذه الكتلة يمكن أن تكون من خصائص مواد الحمض الحنطي.

لكن إذا عزلنا عيّنة من الحمض الحنطي الصافي، فإنها سوف تحتوي على جزيئات ذات مجال من قيم الكتلة المولية، وينطبق نفس الشيء على عيّنات حمض الدُّبال والدُّبالين. إنه لمن الصعب قياس الكتلة المولية لمادة دُبالية متعددة الوزن الجزيئي (polydisperse)، إلا أنه جرى تقدير قيم وسطية تمتد على مجال من بضع مئات الدالتونات للحمض الحنطي إلى مئات أو ألوف الدالتونات للدبالين.



الشكل 3.12: بنية جزيء عامة لمادة دُبالية

النقطة الرئيسية 4.12 تمثِّل المواد الدُّبالية، وهي مواد طبيعية تنشأ في الماء أو على اليابسة، نحو نصف المادة العضوية الموجودة في كثير من المياه. وتتألف تلك المواد من ثلاث فئات من الجزيئات الكبيرة التي تتصف بمجال من الكتلة المولية والخواص البنيوية.

صيغ المواد الدُّبالية (Forms of humic materials)

توجد مجموعة المواد الدُّبالية في بيئتي الماء واليابسة بصيغ وعلاقات متنوعة:

- مادة دُبالية حرة ذات صيغ قابلة أو غير قابلة للانحلال في الماء.
- مادة دُبالية معقَّدة مرتبطة كيميائياً بمعادن، أو أجناس غير عضوية أخرى من قبيل الفوسفات، أو جزيئات عضوية. وتكون المادة الدُّبالية المعقَّدة إما منحلة أو جسَيْمية.
- مادة دُبالية مرتبطة سطحياً بروابط كيميائية مع مواد صلبة أخرى من قبيل المعدنيات الصلصالية أو أكاسيد الحديد والألمنيوم. بهذه الطريقة يتغيَّر سطح

المادة غير العضوية وتتحدَّد خواصه الكيميائية بالغشاء العضوي إلى حد بعيد. ويمكن حينئذ للمادة الدُّبالية أن تتفاعل بطريقة مشابهة لتلك التي للمادة الصافية نفسها.

المادة الدُّبالية المائية بوصفها آخذة للبروتونات

(Aqueous humic material as a proton acceptor)

وفقاً لما ينطوي عليه الاسم، فإن الصيغ الحرة للمواد الدُّبالية هي حموض. وتقترن صفة الحموضة إلى حد بعيد بالمجموعات الكربوكسيلاتية والفينولية. وتقع قيم pK_a الخاصة بالنوع الأول في المجال بين 2.5 و5 تبعاً لقرب الذرات السالبة الشحنة من مجموعات الكربوكسيل، في حين أن قيم pK_a الخاصة بالهدروجينات الفينولية تساوي نحو 9 أو 10. لذا تكون الكربوكسيلات حموضاً قوية بقدر يكفي لبقائها فقيرة جداً بالبروتونات حين انحلالها في الماء بتركيز منخفض. وإذا لم يكن التجمُّع المائي محمياً جيداً لأنه يفتقر إلى قابلات بروتونات أخرى من قبيل كربونات الهدروجين، فإن المادة الدُّبالية المنحلة سوف تحمِّض الماء ويأخذ عامل الحموضة pH قيما بين 5.5 و6.5. ونظراً إلى أن عامل الحموضة المائي يبقى أعلى كثيراً من pK_a مجموعات الحمض الكربوكسيلي، فإن المادة الدُّبالية نفسها تكون سالبة الشحنة، ويمكن أن تكون في بعض الحالات المصدر الرئيسي للشحنة السالبة في الطور المنحل. خُذ المثال التالي.

المثال 2.12 **إسهام المادة الدُّبالية في موازنة الشحنة في الماء**

تتصف عيّنة ماء مأخوذة من الحزام الكندي، وتحتوي على مادة دُبالية منحلة بتركيز كلي يساوي $8.0\,mg\,L^{-1}$ بتركيز C_x قابل للقياس وفق ما يلي:

H^+	$pH = 5.88$	Cl^-	$0.138\,mg\,L^{-1}$
NH_4^+	$3.6\,\mu g\,L^{-1}$ (as N)	NO_3^-	$7.0\,\mu g\,L^{-1}$ (as N)
Na^+	$75.9\,\mu g\,L^{-1}$	HCO_3^-	$14.4\,\mu g\,L^{-1}$ (as C)
K^+	$50.8\,\mu g\,L^{-1}$	SO_4^{2-}	$59.4\,\mu g\,L^{-1}$ (as S)
Mg^{2+}	$0.124\,mg\,L^{-1}$		
Ca^{2+}	$0.569\,mg\,L^{-1}$		

يجب أن يكون لأي عيّنة ماء تركيز متوازن من الأجناس الموجبة والسالبة الشحنة بحيث يُعطي شحنة أيونية صافية تساوي 0. (يمكننا التعبير عن الشحنة بـــ $mol\,L^{-1}$ تماماً على غرار ما نفعله مع أي كينونة مادية). فإذا أجرينا حساباً لموازنة الشحنة في عيّنة الماء وجدنا أن ثمة زيادة كبيرة في الشحنة الموجبة. يحتوي الجدول التالي على الشحنة المحسوبة لكلٍّ من الأيونات الموجبة والسالبة:

	التركيز ($\mu mol\,L^{-1}$)	الشحنة ($\mu mol\,L^{-1}$)
H^+	1.3	1.3
NH_4^+	0.2	0.2
Na^+	3.3	3.3
K^+	1.3	1.3
Mg^{2+}	5.1	10.2
Ca^{2+}	14.2	28.4
الشحنة الموجبة الكلية		44.7
Cl^-	3.9	3.9
NO_3^-	0.5	0.5
HCO_3^-	1.2	1.2
SO_4^{2-}	1.9	3.8
الشحنة السالبة الكلية		9.4

فإذا كانت الأجناس المذكورة هي الموجودة فقط، كان ثمة عدم توازن كبير في الشحنة، وكانت الشحنة الصافية $44.7 - 9.4 = 35.3\,\mu mol\,L^{-1}$. لكن نظراً إلى ضرورة حصول الاعتدال الكهربائي في المحلول، يجب أن توجد شحنة سالبة موازِنة مقدارها $35.3\,\mu mol\,L^{-1}$. ولتحقيق ذلك، علينا أن نُضمِّن الحسابات التركيز الناجم عن المادة العضوية المنحلة التي كانت موجودة بتركيز يساوي $8.0\,mg\,L^{-1}$.

إذا كان لهذه المادة تركيز مجموعة الكربوكسيل C_{coo^-} المقدَّر بـــ $mmol\,L^{-1}$، كانت الشحنة السالبة المقترنة بها:

$$8.0\,mg\,L^{-1} \times C_{coo^-}\ mmol\,g^{-1} = 8\,C_{coo^-}\ \mu mol\,g^{-1}$$

عند pH=5.88، أي عند نحو وحدتي pH فوق قيم pK_a المعتادة، نتوقَّع أن يكون نحو 100% من مجموعة الكربوكسيل خالياً من البروتونات. لذا، وبافتراض أن الشحنة السالبة اللازمة سوف تأتي كلياً من المادة العضوية، ينتُج:

$$8C_{coo^-} = 35.5\,\mu mol\,L^{-1}$$

أي:

$$C_{coo^-} \sim 4.4\,\mu mol\,g^{-1}$$

يساوي التركيز المحسوب لمجموعات الكربوكسيل في المادة العضوية المنحلة $4.4\,\mu mol\,g^{-1}$، وهذا تركيز معقول جداً ضمن المجال المعتاد لمادة دُبالية يقع تركيزها في المجال $2\text{-}6\,mmol\,g^{-1}$. يجب تأكيد أن هذا النوع من الحساب هو حساب تقريبي، لأن ثمة إمكان لوجود أخطاء مقترنة بالقياسات التحليلية يؤدي مجموعها إلى ارتياب كبير في النتيجة النهائية. وقد افترضنا أيضاً أنه ليس ثمة إسهامات ملحوظة أخرى من أجناس مشحونة أخرى موجودة في الماء.

وحينما تطرَّقنا إلى مفهومي القلوية والمقدرة على تعديل الحموضة في الفصل السابق، أشرنا إلى أن الفرق بين المفهومين يعود بمعظمه في بعض الحالات إلى المادة العضوية. والمثال السابق يوضِّح ذلك، فالبحيرة ذات الحموضة الضئيلة احتوت على تركيز منخفض جداً من كربونات الهدروجين، وأن قابلات البروتونات، التي هي أكثر أهمية، كانت المادة الدُّبالية المنحلة. ويمكن لمعايرة القلوية الفعلية أن تشتمل على جزء غير محدد من المادة الدُّبالية المنحلة، وينجم عدم التحديد لأن قيم pK_a الخاصة بالمادة الدُّبالية تمتد على مجال من 2.5 حتى 5، ولذا فإن جزءاً فقط منها يستقبل بروتونات في أثناء المعايرة حتى نقطة انتهائية عند pH=4.5، وفقا لما هو مقرَّر لتحديد القلوية. ومع ذلك، تُعتبر المادة الدُّبالية أكثر الموقيات أهمية في بعض البحيرات الحامضة قليلاً التي تحتوي على تراكيز كبيرة للمادة العضوية المنحلة.

المادة الدُّبالية بوصفها عامل تعقيد للأيونات المعدنية

(Humic material as a complexing agent for metal ions)

إلى جانب تأدية المواد الدُّبالية المنحلة دور قابلات للبروتونات وإسهامها في موازنة الشحنة في المنظومات المائية، فإنها تقوم أيضاً بالتفاعل مع المعادن الموجودة في محاليل، وذلك من خلال تكوين روابط أيونية أو تكافئية. ويُعبَّر عن قوة التفاعل العضوي

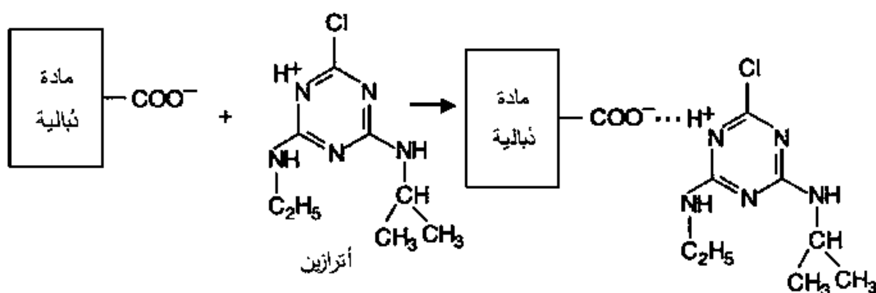
المعدني بدلالة ثابت استقرار K_f من النمط المذكور في الفصل العاشر. وتعتمد القيمة الفعلية لـــ K_f على طبيعة وعدد مواقع الربط في المادة الدُّبالية، وعلى خواص المعدن، وعلى عوامل بيئية من قبل عامل الحموضة ووجود ربيطات منافسة أخرى. وسوف نقدم المزيد عن ذلك في الفصل التالي.

التفاعلات بين المادة الدُّبالية والجزيئات العضوية الصغيرة

(Reactions between humic material and small organic molecules)

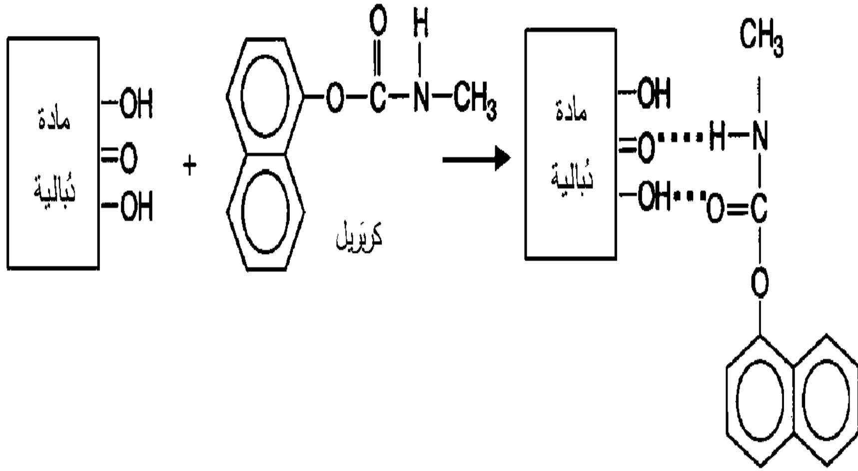
وتستطيع المواد الدُّبالية أيضاً التفاعل مع مركَّبات عضوية كثيرة معينة ناجمة عن أنشطة بشرية وتوجد في الماء والتربة. والمبيدات الحشرية العضوية هي خير مثال على ذلك. ويحصل التأثير المتبادل فيما بينها من خلال آليات عديدة. فقوى فان دِر فالس (van der Waals) هي دائماً مصدر للجذب الضعيف. وتحصل تأثيرات متبادلة أقوى بسبب سيرورات من قبيل السيرورات التالية:

- تفاعل بين الأجناس الموجبة الشحنة والمواقع السالبة الشحنة في المادة الدُّبالية (الشكل 4.12). الركيزة الموجودة في الشكل هي الأترازين atrazin، وهي مادة واسعة الاستعمال في مبيدات الأعشاب الطفيلية من فئة التريازين triazine. ضمن الظروف البيئية العادية ($pH<8$)، يكون جزيء الأترازين ذا شحنة موجبة بسبب اكتساب واحدة من حلقات النتروجين فيه بروتون، وهذا يسمح له بالتفاعل مع مجموعات كربوكسيل المادة الدُّبالية.



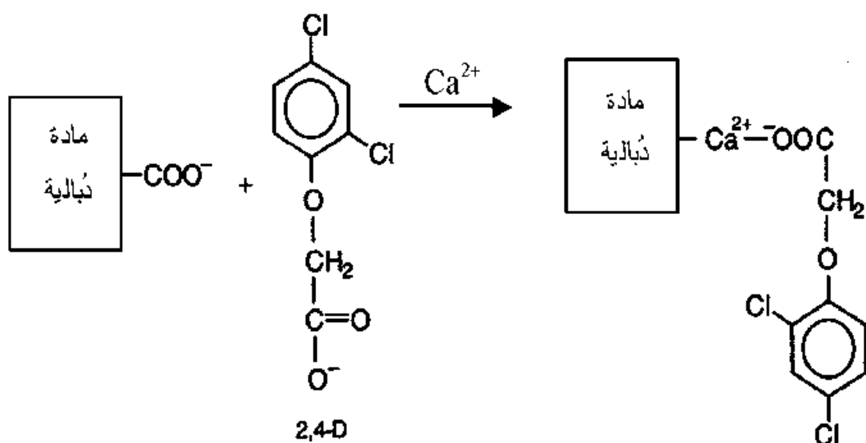
الشكل 4.12: أترازين مرتبط بمادة دُبالية بقوى كهرساكنة.

ربط هدروجيني (الشكل 5.12). ثمة تفاعلات ربط هدروجيني متنوعة ممكنة تتضمن مجموعات وظيفية تحتوي على الأكسجين والنتروجين من كلٍّ من المادة الدُّبالية وجزيء المبيد الحشري العضوي. في المثال المعطى، يرتبط المبيد الحشري كربَريل بالمادة الدُّبالية بواسطة الهدروجين باستعمال ذرتين سالبتي الشحنة، هما ذرة الأكسجين وذرة النتروجين، في بنية الكَربمات (carbamate).

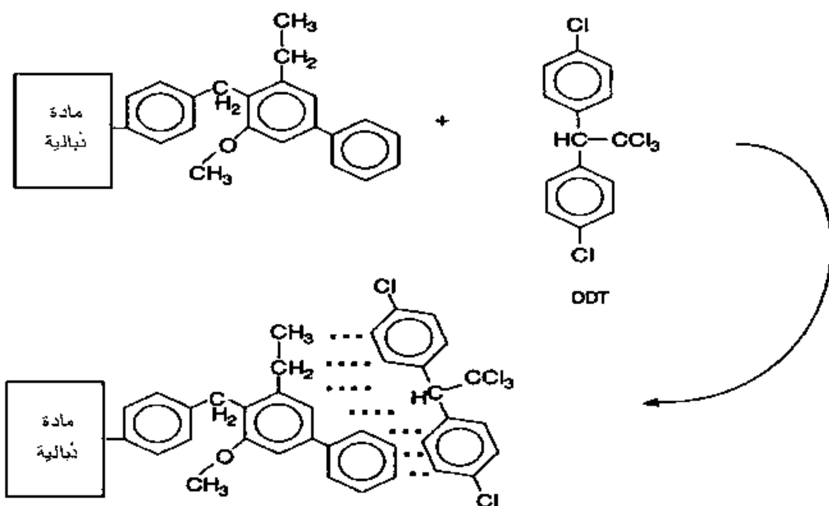


الشكل 5.12: ارتباط مبيد الحشرات كربَريل بمادة دُبالية بواسطة رابط هدروجيني.

- ربط ملْحي أو تبادل ربيطات (الشكل 6.12). في هذا المثال، وبافتراض قيمة قريبة من الطبيعية لـــ pH وتساوي 6-8، فإن مبيد الأعشاب فينوكسي الكلور (chlorophenoxy) المكوَّن من حمض خل فينوكسي ثنائي الكلور 2,4didrlorophenoxy acetic acid (2,4D)، يمكن أن يوجد في محلول مع مجموعته الكربوكسيلية خاليين من البروتونات، على غرار حالة كربوكسيلات المادة الدُّبالية. عندئذ تصبح المعادن الانتقالية، أو حتى الأيونات الموجبة الشائعة، التي من قبيل Ca^{2+} والتي توجد في المنظومات المائية التي من قبيل الماء الموجود ضمن التربة الحاضنة، قابلة لتكوين جسر معدني أو وصلة ملحية، فيرتبط مبيد الأعشاب بالمادة الدُّبالية المنحلَّة أو الجُسَيْمية.



الشكل 6.12: ربط المبيد الحشري المكوَّن من حمض خل فينوكسي ثنائي الكلور–2،4 بالمادة الدُّبالية بواسطة جسر من أيون معدني.



الشكل 7.12: ربط المبيد الحشري د.د.ت. بمادة دُبالية بواسطة التأثيرات المتبادلة النفورة من الماء. المبيَّن في الشكل تحديداً هو جزء نفور من الماء بطبيعته من جزيء مادة دُبالية.

- تأثيرات متبادلة نفورة من الماء (الشكل 7.12). فيما يخص الجزيئات غير المستقطبة التي من قبيل المبيد الحشري الشهير (والخلافي) إيثان ثلاثي كلور ثنائي فينيل ثنائي الكلور (المعروف بالـــ د.د.ت.) dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT)،

تجد الجزيئات وضعيات متوافقة معها ضمن مناطق هدروكربونية معظمها موجود في جزيئات دُبالية. ويتضمن الترابط فقداً للطاقة، لأن الجزيئات الصغيرة النفورة من الماء تتوقف عن تمزيق البنية المنتظمة للمذيب المائي بعد انتقالها من الطور المائي إلى المادة الدُّبالية. يوصف هذا النوع من السيرورات غالباً بأنه تأثيرات متبادلة نفورة من الماء.

يُسهم اجتماع كل هذه العوامل في ربط المادة المذابة بواسطة المواد الدُّبالية. لكن الوصف المفصَّل لهذه التأثيرات المتبادلة يتطلب الأخذ في الحسبان لعوامل بيئية من قبيل عامل حموضة المحلول والقوة الأيونية (ionic strength).

يتأثر سلوك معظم الجزيئات العضوية الطبيعية الصغيرة الموجودة في الماء بوجود المادة الدُّبالية بقوة. ونتيجة لسيرورات ربط المواد المنحلَّة، يمكن للمواد العضوية غير القابلة للانحلال أن تنحل في المحلول من خلال الارتباط بمادة قابلة للانحلال. والعملية العكسية تحصل أيضاً. إذا أصبحت المادة الدُّبالية غير قابلة للانحلال، على غرار ما يمكن أن يحصل عندما تتلاقى مياه نهر مع مياه البحر في المصب، فإن المادة المتجمعة يمكن أن تجلب معها مواد عضوية ذائبة. في هذه الحالة، وبالترابط المباشر أيضاً مع مواد دُبالية صلبة، فإن المواد الذائبة "تُشل". لذا، وتبعا للظروف، إما أن تُعزِّز المادة الدُّبالية قابلية الانحلال، أو تزيل من المحلول المركَّبات العضوية التي من قبيل مبيدات الحشرات العضوية. يُضاف إلى ذلك أنه عندما يحصل الترابط، فإن قابلية المادة المنحلَّة للتفاعل تتغيَّر. وقد استُشهد بأمثلة على تفاعلات كيميائية، من قبيل حلمهة الأترازين، يتعزَّز فيها التفسُّخ بالارتباط مع مادة دُبالية. وثمة أيضاً حالات يُمنع فيها التفكُّك بنفس الترابط، ومن أمثلته الحلمهة القاعدية للـــ د.د.ت.

المادة الدُّبالية الموجودة في التربة والرسوبيات

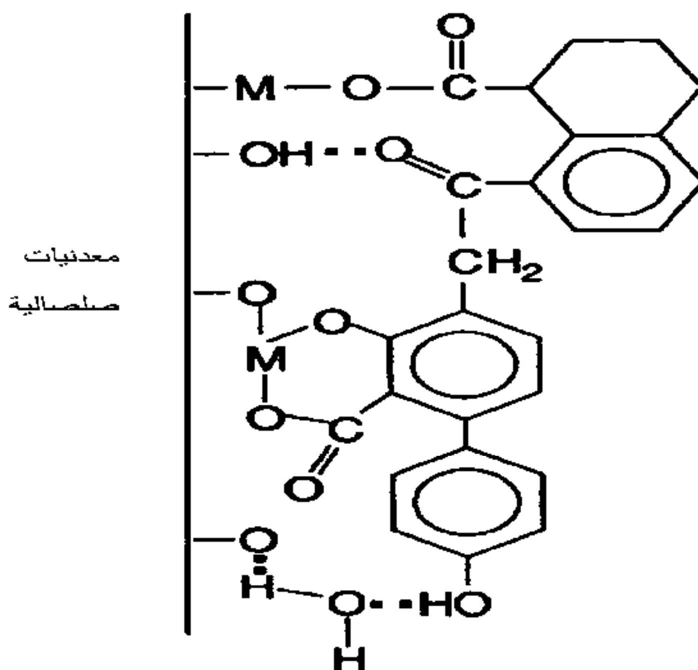
(Humic material associated with soil or sediment)

لذا توجد المادة الدُّبالية في الماء حرة أو معقَّدة مع أيونات معدنية أو أجناس عضوية أخرى. والصيغة الثالثة التي توجد بها المادة الدُّبالية هي عندما تكون مترابطة مع مواد صلبة أخرى في منظومات التربة والماء أو الرسوبيات والماء. وغالباً ما تُدرَس المعقَّدات الصلبة باستعمال الأنواع المختلفة من المجاهر الحديثة. وأحد أنماط الترابط هو ذاك الذي

يحصل مع معدنيات صلصالية، ومن المعروف جيداً أن المواد الدُّبالية تكوِّن أغشية على سطوح تلك المواد المعدنية.

يحصل الارتباط السطحي من خلال تأثيرات تكافئية متبادلة معينة بين معادن (Al^{3+} ، Fe^{3+}) على سطح الصلصال أو معادن (Al^{3+} ، Ca^{2+}) في محلول مجاور من ناحية، وجزيئات المادة الدُّبالية من الناحية الأخرى، وبواسطة روابط هدروجين أضعف أيضاً (الشكل 8.12). ونظراً إلى أن كلاً من سطح الصلصال والمادة الدُّبالية سالب الشحنة، ليس ثمة من دور للتأثيرات الكهرساكنة البسيطة المتبادلة.

وتُضيف حقيقة أن جزءاً من المادة الدُّبالية يمكن أن يترابط مع نسبة من معدنيات صلصالية في منظومة ماء وأجسام صلبة بُعداً إضافياً إلى التعقيدات المتضَّمنة في وصف كيمياء المواد الدُّبالية. فنتيجة للتأثيرات فيما بينها، تتغيَّر الخواص السطحية لكلٍّ من المعدنيات الصلصالية والمادة الدُّبالية، مؤثرة بذلك في التأثيرات اللاحقة المتبادلة فيما بين المعدنيات والعضويات، وهذا يؤثِّر بعدئذ في قابلية الأجناس الموجودة للتفاعل.



الشكل 8.12: أنواع التأثيرات المتبادلة الرابطة المنغمسة في تكوين معقَّد صلصال ومادة دُبالية.

النقطة الرئيسية 5.12 تؤثِّر المادة الدُّبالية في موازنة شحنة الماء وقلويته، وهي تتبادل التأثيرات مع المعادن والجزيئات العضوية المعتدلة الصغيرة، ومع الأجسام الصلبة الموجودة في الرواسب والتربة.

مراجع للاستزادة (Additional Reading)

1. Aiken, George R. [et al.] (eds.). *Humic Substances in Soil, Sediments and Water Geochemistry, Isolation and Characteristics*. New York: Wiley, 1985.
2. Ghabbour, Elham A. and Geoffrey Davies (eds.). *Humic Substances: Nature's Most Versatile Materials.* New York: Taylor and Francis, 2004.

مسائل (Problems)

1. استعمل رسوماً من النوع المشابه لتلك المبيّنة في الأشكال 4.12–7.12 لبيان أنواع التأثيرات المتبادلة التي تتوقَّعها بين المادة الدُّبالية والفينانثرين (phenanthrene)، وإثيلين ثلاثي الكلور (trichloroethylene) (TCE, $CHCl=CHCl_2$)، والنحاس (II)، والنحاس (II) المعقَّد مع الأوكسالات (oxalate).

2. بيِّن كيف يمكن للفوارق في المقاس الجزيئي وتركيز الأكسجين أن تفسِّر قابلية الانحلال النسبية لحمض الدُّبال والحمض الحنطي.

3. يتضمن الشكل 12.م1 (المقتبس من: P. G. Hatcher and W. H. Orem, "Structural Interrelationships among Humic Substances in Marine and Estuarine Sediments," paper presented at: *Organic Marine Geochemistry*, edited by Mary L. Sohn, ACS Symposium Series; 305 (Washington, DC: American Chemical Society, 1986) أطياف رنين مغنطيسي نووي بالكربون–13 لست عيّنات من رواسب بحرية وأخرى من

مصب نهر في البحر. أُخذت العيّنات من مواقع مختلفة: نهر بوتوماك على ساحل الولايات المتحدة، شاطئ نيويورك المنعطِف عند منطقة تبعد 16 كيلو متراً عن ساحل نيويورك من الناحية القارية، ومن الجانب القاري العميق لخليج والفيس على ساحل ناميبيا، ومن بحيرة مانغروف في برمودا.

نشير إلى أن التحليل الكمي الدقيق للعينات الصلبة باستعمال الرنين المغنطيسي النووي ينطوي على بعض المشكلات، ومع ذلك من المفيد تكوين صورة شبه كمية للمادة الدُّبالية اعتماداً على الأطياف: ما هي عيّنات المادة الدُّبالية التي تبدو محتوية على أقل كربون عطري؟ حيثما تكون مواد الطحالب البحرية هي المصدر الرئيسي للمادة الدُّبالية، تكون البنية أليفاتية على نطاق واسع.

ما هي العيّنات التي تحتوي على أكبر محتوى عطري؟ ولماذا؟ تبدو المادة الدُّبالية المأخوذة من الرواسب السطحية في بحيرة مانغروف غنية بمادة كربوهدراتية. لماذا يمكن للتركيز أن يتناقص مع العمق؟ إلامَ تُعزى الذروة الصغيرة 50 ppm؟

4. فيما يلي التركيب الكيميائي لماء بحيرة موجودة في منطقة ذات قاعدة صخرية من حجر الجير:

كالسيوم	$95\,mg\,L^{-1}$
مغنيزيوم	$13\,mg\,L^{-1}$
صوديوم	$17\,mg\,L^{-1}$
بوتاسيوم	$4\,mg\,L^{-1}$
كربونات الهدروجين (HCO_3^-)	$338\,mg\,L^{-1}$
كبريتات (SO_4^{2-})	$7\,mg\,L^{-1}$
كلور	$12\,mg\,L^{-1}$
فلور	$0.2\,mg\,L^{-1}$
نترات (NO_3^-)	$3\,mg\,L^{-1}$
pH	6.8

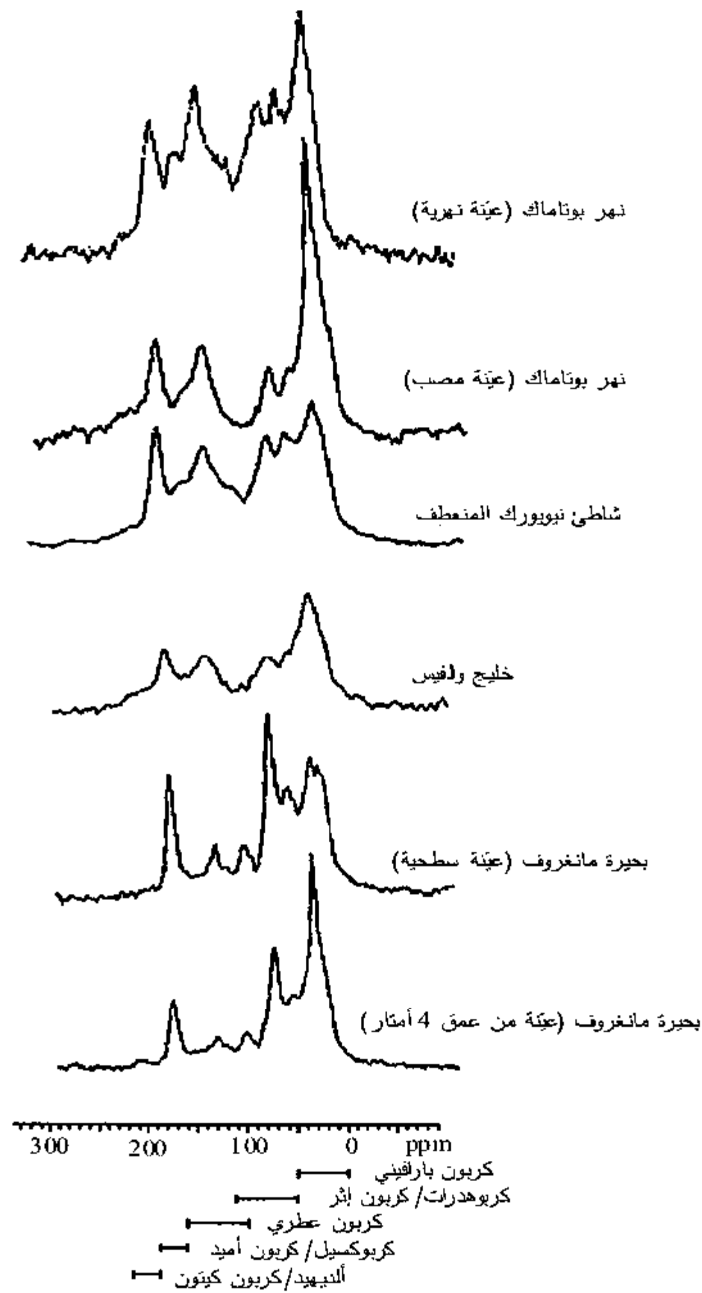
أثبت أن شحنة الماء متوازنة تماماً إذا كان محتواه من المادة الدُّبالية يساوي $12\,mg\,L^{-1}$.

5. دُرِست الطبيعة الكيميائية لمادة دُبالية أُخذت من نوى رواسب البحر الأسود العميقة (عند عمق يزيد على 1000 متر) بالتفصيل بغية تحديد السيرورات التي تحصل على مدى مدد طويلة جداً من الزمن. وكانت النسب المئوية الوسطية لتراكيز الكربون والهدروجين والأكسجين في مجالين من العمق هي التالية:

	كربون	هدروجين	أكسجين
ضحل	56.3	5.2	31.9
عميق	60.9	5.2	27.9

بمَ توحي هذه النتائج بخصوص السيرورات الطويلة الأمد التي تحصل ضمن الرواسب العضوية؟ (البيانات ملخصة من عمل قام به: A. Y. Huc و B. M. Durand و J. Monin اعتماداً على:

M. A. Rashid, *Geochemistry of Marine Humic Compounds* (New York: Springer-Verlag, 1985).



الشكل 12.م1: أطياف رنين مغنطيسي نووي بالكربون-13 لست عيّنات من مواد دُبالية من رواسب بحرية ومصبات نهرية.

6. يُعرَّف وزن المادة الدُّبالية المكافئ أحياناً بأنه الكتلة المولية للمول من المجموعة الكربوكسيلية، إضافة إلى المجموعة الفينولية. وفيما يخص عيّنة محدَّدة من الحمض الحنطي، ثمة 4.2 mmol من المجموعة الكربوكسيلية و 2.2 mmol من المجموعة الفينولية للغرام الواحد من الحمض الحنطي. ما مقدار الوزن المكافئ؟

7. انظر في كلٍّ من سلاسل تفاعل التفكيك والتركيب لتكوين الأنواع المختلفة من المادة الدُّبالية. هل يمكن استعمال كلتا النظريتين لتفسير المقادير النسبية للكربون والأكسجين في فئات المواد الدُّبالية الثلاث المذكورة في هذا الفصل؟

8. ابحث عن بنى المبيدات الحشرية العضوية التالية، وبيِّن تأثيراتها المتبادلة مع المادة الدُّبالية العامة:

أترازين (atrazine)، بيريفوس الكلور (Chlorpyrifos)، ثالونيل الكلور (Chlorothalonil)، مالاثيون (Malathion)، فِنيتروثيون (Fenitrothion)، كلوردان (Chlordane)، ألديكَرب (Aldicarb)، ثلاثي الفلورالين (Trifluralin).

الفصل الثالث عشر

المعادن وأشباه المعادن في المحيط المائي

(Metals and Semi-Metals in the Hydrosphere)

المواضيع المشمولة

نشوء المعادن وأشباه المعادن في البيئة المائية وطبيعتها ومغزى جودها

- المعادن وأشباه المعادن في البيئة
- المعادن غير المعقَّدة في الماء
- تصنيف المعادن تبعاً لقابليتها للتعقيد
- صيغ المعادن في الماء الطبيعي وتوفُّرها الحيوي
- الكيمياء البيئية للكالسيوم والنحاس والزئبق

يُعتبر تلوُّث الماء بالمعادن السامة أكثر المسائل البيئية المتعلقة بالماء جلاء. وتسمى هذه المشكلة غالباً بـــ "التلوُّث بالمعادن الثقيلة"، وهذه عبارة لا ننصح باستعمالها لأسباب سوف نبيِّنها لاحقاً. ليست تلك المسألة جلية فحسب، بل هي عالية الأهمية أيضاً للبيئات الحية والبشر في شتى أنحاء العالم. وأحد الأمثلة الشديدة الأهمية هو التلوُّث الواسع النطاق للمياه الجوفية في بنغلادش وشرق الهند بالزرنيخ، وهو شبه معدن. في تلك المنطقة من جنوب آسيا، يتأثَّر كثير من ملايين الناس بهذا التلوُّث الذي وُصِف بأنه " كتلة

سامة في العالم، وربما في التاريخ ". يحصل تلوُّث المياه السطحية والجوفية إلى حد أقل كثيراً من ذلك في كثير من البلدان الأخرى، وذلك بزرنيخ من منشأ طبيعي جيولوجي أحياناً، ومن أنشطة بشرية أحياناً أخرى. أما التلوُّث بالمعادن وأشباه المعادن الأخرى، فيحصل محلياً في مناطق العالم المختلفة، وسوف نستقصي فيما بعد في هذا الفصل كيمياء ثلاثة معادن هامة، هي الكالسيوم والنحاس والزئبق.

الزرنيخ هو العنصر 33 في الجدول الدوري، وهو شبه معدن يظهر تحت الفوسفور في الجدول. ويساوي تركيزه الوسطي في قشرة الكرة الأرضية نحو $1.5\,\mu g\,g^{-1}$، ويوجد غالباً مقترناً بمعدنيات الكبريتيد. وفي الماء، تشابه كيمياؤه كيمياء الفوسفور، وصيغتاه 3+ و5+ هما أكثر صيغه شيوعاً. أما تركيزه في المحيطات والماء العذب فيساوي نحو $1.5\,\mu g\,L^{-1}$، ويكون عادة بصيغة الجنسَيْن: الأرسنيت (الزرنيخيت) arsenite (AsO_3^{3-}) والزرنيخات arsenate (AsO_4^{3-}). انظر المسألة 8 في الفصل العاشر للاطلاع على مخطط pE/pH جزئي لأجناس الزرنيخ.

في سبعينيات القرن العشرين، جرى تشجيع سكان شرق الهند وبنغلادش بقوة على استجرار المياه الجوفية من منطقة دلتا نهر الغانج بوصفها بديلاً للمياه السطحية. وقد كان مبرر ذلك أن المياه الجوفية أقل عرضة للتلوُّث بكثير، وأن استعمالها يمكن أن يحدّ من حدوث الأمراض التي ينقلها الماء بين أولئك الذين يستعملونها للأغراض المنزلية. وكانت المياه الجوفية نفسها تُستعمل أيضاً على نطاق واسع في الري. لكن ما كان غير معروف هو أن محتوى الكثير من مياه الآبار الجديدة من الزرنيخ كان أكبر كثيراً من المستوى المسموح به في مقاييس مياه الشرب. وبدءاً من أواخر سبعينيات وأوائل ثمانينيات القرن العشرين، بدأ المرضى بزيارة العيادات الطبية في كل مناطق الهند الشرقية وهم يشكون من آفات جلدية تطوَّرت فيما بعد لتُظهر أعراضاً خطرة، وأدت في كثير من الحالات إلى الوفاة. وكانت التقديرات أن صحة نحو 20–30 مليون فرد في تلك المنطقة كانت في خطر نتيجة تلوُّث ماء الشرب بالزرنيخ.

ما زال أصل الزرنيخ الموجود في الماء الذي يُضخ من الآبار الأنبوبية غير مؤكَّد. يوجد الزرنيخ في صخور دلتا الغانج ورسوبياتها بمقادير صغيرة على شكل زرنيخيد arsenide (As^{2-}) مقترنا بمعدنيات مختلفة تحتوي على الكبريتيد. ومعظم هذه المعدنيات غير قابل للانحلال في الماء، على الأقل من ناحية الذوبان البسيط. وقد وُضِعت

ثلاث فرضيات (تحتوي ظاهرياً على عناصر متناقضة) لتفسير الطرائق التي ينتقل بها الزرنيخ من أجناس غير قابلة للانحلال في الماء إلى أخرى قابلة للانحلال.

1. اقتُرح أن انخفاض منسوب المياه الجوفية بسبب الاستجرار الزائد لها يجعل معدنيات الرسوبيات على تماس مع الهواء، فتتأكسد. وفي هذه الظروف، يتأكسد بايريت الزرنيخ arsenopyrite محرِّراً الحديد (II) والحديد (III) والكبريتات والزرنيخيت arsenite والزرنيخات في محلول مائي.
2. واقتُرِح حصول إرجاع للمعدنيات Fe_2O_3 المُميَّهة التي التصق الزرنيخ بها سطحياً في الأماكن التي توجد فيها رسوبيات غنية بالمواد العضوية التي تولِّد ظروفاً مُرجِعة.
3. يمكن أن يتحرَّر الزرنيخيت والزرنيخات التي امتصتها معدنيات أخرى بسبب حلول الفوسفات محلها في مواقع الامتصاص. ثمة مستويات عالية من الفوسفات الناجمة عن الأسمدة موجودة إلى حد ما في المياه الجوفية في هذه المنطقة.

إن ثمة ما يُبرِّر كلاًّ من هذه الفرضيات، وما زال من غير الواضح أيُّها أكثر أهمية في تحرير الزرنيخ. فمعرفة الأسباب أمر معقَّد بسبب توزُّع الآبار الملوَّثة ضمن قرى المنطقة وفيما بينها على نحو يبدو عشوائياً.

ومن الواضح أن مشكلة تلوُّث المياه الجوفية بالزرنيخ هي أكثر مشاكل تلك المنطقة من العالم أهمية. ومع ذلك لم يُطوَّر علاج ناجع لها، ويعود ذلك جزئياً إلى الارتيابات في فهم السبب. لقد استُعملت طرائق معالجة مختلفة للمشكلة، منها المخثِّرات والماصَّات ومبادِلات الأيونات، لكن نجاحها كان محدوداً عملياً. وفي معظم الحالات، كان الحل المباشر هو تعليم الآبار غير المأمونة باللون الأحمر، والمأمونة باللون الأخضر.

ليس هذا سوى مثال للمشاكل الخطيرة المقترنة بالتلوُّث بعنصر كيميائي، وقد لوحظت ووُصِفت أمثلة كثيرة في العالم عن حالات تلوُّث بمعادن وأشباه معادن أخرى.

تمثِّل المعادن وأشباه المعادن نحو 75% من مجموع عناصر الجدول الدوري، وهي توجد على شكل أيونات ومركَّبات معقَّدة في البيئة المائية. وتغطي تراكيز أجناس المعادن في أنواع المياه المختلفة مجالاً واسعاً، ففي المحيطات يساوي تركيز أيونات

الصوديوم نحو $0.48\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ (أو $10\,760\,\mathrm{mg\,kg^{-1}}$ في الجدول 1.9)، وتوجد أيونات المغنيزيوم بمقادير كبيرة تكفي لجعل استخلاص هذا العنصر من مياه البحار ممكناً عملياً. وثمة معادن أخرى في مياه البحر أيضاً بتراكيز ضئيلة الأثر جداً (انظر الملحق ب−1).

وتوجد المعادن في المياه العذبة عادة بتراكيز صغيرة. وفي التجمُّعات المائية الموجودة في مناطق ذات قاعدة صخرية تحتوي على الكربونات، تكون تراكيز أيونات الكالسيوم في مجال الـ $\mathrm{mmol\,L^{-1}}$، أما معظم العناصر الأخرى فتوجد بتراكيز أقل كثيراً. إلا أن ثمة حالات خاصة منها، على سبيل المثال، أن البحيرات المالحة التي من قبيل تلك الموجودة في وادي ريفت في شرق أفريقيا تحتوي على كميات كبيرة من عناصر التربة القلوية والمحتوية على مواد قلوية. ويتجاوز تركيز كربونات الصوديوم في بحيرة ماجيدا بكينيا (سبق أن ناقشنا قلويتها في الفصل الحادي عشر) حد قابلية الانحلال بكثير. وأصبح معظم البحيرة أرضاً صلبة مع أحواض متفرقة من الماء الشديد الملوحة فقط. وبحيرات الحفر، وهي حفر مناجم مهجورة مفتوحة تصل إلى ما تحت منسوب المياه الجوفية، تحتوي على مستويات مرتفعة من أيونات المعادن المشتقة من فلزات المعادن. فعلى سبيل المثال، توجد في بعض بحيرات الحفر في مقاطعة مناجم روبنسون في نيفادا بالولايات المتحدة تراكيز نحاس وزنك تصل حتى $0.6\,\mathrm{mmol\,L^{-1}}$ للنحاس و $0.8\,\mathrm{mmol\,L^{-1}}$ للزنك. وفي التربة المشبعة بالماء، يمكن أن يقترب تركيزا عنصري الحديد والمنغنيز الحساسين للأكسدة والإرجاع من مجال الـ $\mathrm{mmol\,L^{-1}}$ أيضا ضمن الماء الموجود في شقوق التربة.

تكمن الأهمية البيئية للمعادن الموجودة في عالم الماء في تأثيراتها المتبادلة مع المواد الصلبة ذات المنشأ الجيولوجي وفي تأثيرها في السيرورات الحيوية. فالبوتاسيوم والكالسيوم مغذيان هامان تحتاج النباتات والحيوانات والمتعضيات المكروية إلى كميات هائلة منهما. والمعادن الأخرى التي من قبيل النحاس والزنك هي مغذيات أيضاً، إلا أن المقادير اللازمة منها للمتعضيات صغيرة جداً. ويمكن لتلك المعادن، لدى وجودها بمقادير كبيرة، أن تكون سامة، ولذا فإن مجال تراكيزها الملائمة لدعم الحياة يمكن أن يكون ضيقاً أحياناً. وثمة معادن أخرى من قبيل الكادميوم والزئبق ليست مغذيات أساسية لمعظم المتعضيات، وحتى إن تراكيز ضئيلة جداً منها يمكن أن تكون سامة للكائنات الحية. وعلى وجه العموم، تسمى كيمياء

الطرائق والدورات التي تؤثر بها المعادن التي في الماء في التربة والرسوبيات والحياة بكيمياء المعادن الأرضية الحيوية (metal biogeochemistry).

سوف تتركَّز المناقشة الواردة في هذا الفصل في تكوين أفكار عامة تساعد على فهم مجال السلوك الذي تبديه المعادن المختلفة في الحالات البيئية المختلفة.

توجد المعادن في البيئة المائية بصيغ مختلفة، منها المعقَّدات المائية الغنية بالبروتونات أو الفقيرة جزئياً بها، ومعقَّدات مع ربيطات غير عضوية مثل الكلور والكربونات، ومعقَّدات مع جزيئات عضوية طبيعية منها جزيئات منفصلة ذات كتلة مولية منخفضة، ومن أمثلتها الليمونات (citrate) وجزيئات كبيرة من قبيل جزيئات الحمض الحنطي[1]. ويعتمد توزُّع الأجناس الفعلي للمعدن في حالات معينة على خواص المعدن نفسه وعلى توفُّر وطبيعة الربيطات الممكنة. وتؤدي خواص المحاليل المائية الأخرى التي من قبيل القوة الأيونية وعامل الحموضة وحالة الإرجاع والأكسدة دوراً في تحديد توزُّع الأجناس. لذا يكون من المفيد تجميع بعض المعرفة المحصَّلة الهائلة عن الحالات المختلفة ضمن بضعة من المبادئ العامة. ولفعل ذلك سوف نستعمل مفاهيم أساسية من الكيمياء غير العضوية.

1.13 معقَّدات المعادن المائية (Aqua complexes of metals)

المعقَّد هو أبسط صيغة يمكن لأيون معدن أن يوجد بها في الماء. وحيثما لا تكون ربيطات أخرى متاحة لتكوين معقَّدات مع المعدن في المحاليل المائية، فإنه يوجد بصيغة معقَّد مائي وفقاً لما رأيناه في الفصلين التاسع والعاشر. وتبعاً للظروف، يمكن لبعض جزيئات الماء المتبلورة أن تفقد بروتوناً. وتُعتبر الدرجة التي يحصل بها فقْد البروتونات من المعقدَّات المائية خاصية من خواص أيون المعدن موضوع الاهتمام إلى حد بعيد. وعامل الحموضة هام أيضاً في تحديد فقْد البروتونات. إن هذا النوع من التفاعل هو تفاعل حمض–قاعدة معادلته العامة هي:

---

[1] لا نفرِّق هنا وفي المناقشات اللاحقة بين المعقَّدات الحقيقية وأزواج الأيونات، وفيما يلي التعريفان الشائعان لهما. في المعقَّد، يوجد رباط تكافئي مباشر بين المعدن والربيطة. وفي زوج الأيونات، يُحاط كلا الجنسين بكرة تمييه، إلا أنهما يحافظان على وجودهما المشترَك بوصفهما كينونة واحدة ممسوكة بقوى كهرساكنة.



$$M(H_2O)_a^{b+} + H_2O \rightleftharpoons M(H_2O)_{a-1}(OH)^{(b-1)+} + H_3O^+ \qquad (1.13)$$

وفي وصف مبسطة للتفاعل يُحذف ماء التمييه من المعادلة:



$$M^{b+} + H_2O \rightleftharpoons MOH^{(b-1)+} + H_3O^+ \qquad (2.13)$$

ويمكن لخطوات أخرى من فقْد البروتونات أن تحصل. ونظراً إلى أن هذه التفاعلات تتضمن عملياً فصلاً لشحنتين موجبتين، فإنها تُفضَّل في حالة أيونات المعادن العالية الشحنة والأيونات الصغيرة، ويُعبَّر عنها مجتمعة معاً عادة بـــ Z^2/r، حيث إن Z هي القيمة العددية للشحنة و r هو نصف القطر الأيوني مقدَّراً بالنانو متر. وتنطبق العلاقة العكسية بين pK_{a1} و Z^2/r جيداً في حالة عناصر المجموعة الرئيسية، إلا أن العوامل الأخرى أكثر أهمية في حالة المعادن الانتقالية (خاصة الثقيلة منه). ويتضمن الجدول 1.13 قيم النسبة Z^2/r و pK_{a1} لمعقَّدات معدنية مائية مختارة.

الجدول 1.13 قيم Z^2r^{-1} و pK_{a1} لمعقَّدات مائية من أيونات معدنية منتقاة(*)

الأيون المعدني	Z^2r^{-1} (nm^{-1})	pK_{a1}	الأيون المعدني	Z^2r^{-1} (nm^{-1})	pK_{a1}
Na^+	8.6	14.48	Ni^{2+}	48	9.40
K^+	6.6	14 <	Cu^{2+}	46	7.53
Be^{2+}	68	6.50	Zn^{2+}	46	9.60
Mg^{2+}	47	11.42	Cd^{2+}	37	11.70
Mn^{2+}	48	10.70	Hg^{2+}	34	3.70
Fe^{2+}	43	10.1	Al^{3+}	133	5.14
Co^{2+}	45.2	9.6	Fe^{3+}	115	2.19

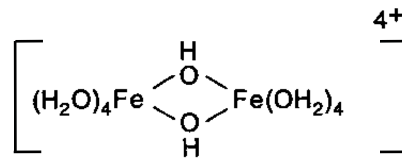
(*) نصف القطر r المستعمل في جميع الحالات يخص المعقَّد المائي المعدني العالي التدويم السداسي التنسيق. وقيم pK_{a1} مقتبسة من:

K. B. Yatsimirskii and V.P. Vasil'ev, *Instability Constants of Complex Compounds*, translation editor R. H. Prince (Oxford; New York: Pergamon Press, 1960).

باستعمال تعريف pK_{a1} المعتاد، pK_{a1} هي pH التي يكون عندها نصف المعقَّد المائي ممتلئاً تماماً بالبروتونات، ويكون نصفه الآخر قد فقد بروتوناً واحداً. وفي المحاليل التي تكون فيها قيمة pH أقل من قيمة pK_{a1}، تصطَّف أيونات المعدن بواسطة جزيئات الماء في المقام الأول، في حين أن مجموعة هدروكسي تحل محل جزيء ماء عندما تكون

pH أكبر من pK_{a1}. لذا يتضح من هذه البيانات أن ماء التمييه المحيط بأيونات المعدن بشحنة موجبة واحدة يوجد حصرياً بصيغة بروتونية ضمن كامل مجال pH. ومن بين الأيونين +2، يحصل فقد لبروتون بسهولة أكبر في الأجناس الصغيرة (بسبب قيمة Z^2/r الكبيرة). وفي المحاليل المائية التي فيها pH>5.7، يمكن لــ $Be(OH)^+$ أن يكون أكثر أهمية من Be^{2+}. ويتكوَّن الجنسان $MgOH^+$ و $CaOH^+$ عند قيم pH العالية جداً فقط. وتبدأ الأجناس الفقيرة بالبروتونات باكتساب الأهمية في الحالات المتشابهة بيئيا للأيونات +3 ومنها Fe^{3+} و Al^{3+}. وإحدى عواقب ذلك أن هذه الأيونات يمكن أن تفقد عدة بروتونات لتصبح في النهاية معتدلة وغير قابلة للانحلال في الماء. ويمكن لعيّنة من الحساب إيضاح هذه النقطة.

يوجد الحديد (III) في الماء الصافي بصيغة المعقَّد المائي $Fe(H_2O)_6^{3+}$ (للتبسيط سوف نكتب بنيته بالشكل Fe^{3+} من دون الماء المتبلور)، ونظراً إلى كونه أيوناً +3، فإن ثمة نزعة قوية لديه لفقْد بروتونات. في الخطوة الأولى، يكون $Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}$، أو بالشكل المبسَّط $Fe(OH)^{2+}$، هو الناتج، وفي الخطوة الثانية، يتكوَّن $Fe(H_2O)_4(OH)_2^+$، أي $Fe(OH)_2^+$. وإلى جانب الناتجين اللذين فقدا بروتونات، يمكن أن يتكوَّن أيضاً دايمر dimer جسري من اثنين من جنسي الحديد اللذين فقدا بروتونات في الخطوة الثانية. إن صيغة جنس الحديد المتعدد النوى (الذرات) polynuclear تلك، التي تُكتب بالصيغة المبسَّطة $Fe_2(OH)_2^{4+}$، هي:



ومن المعروف ان الالمنيوم وبعض المعادن الاخرى تكوِّن أجناساً متعددة النوى أيضاً.

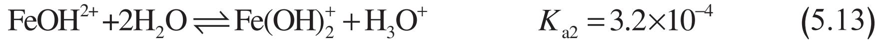
فيما يخص الأجناس الأربعة الواردة في المعادلات التالية مع ثوابت التوازن الخاصة بها، سوف نحسب تراكيز توازنها في الماء الصافي عند pH=7.0:



$$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^- \qquad K_{sp} = 1.6\times10^{-39} \qquad (3.13)$$



$$Fe^3 + 2H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H_3O^+ \qquad K_{a1} = 6.3\times10^{-3} \qquad (4.13)$$



$$FeOH^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+ + H_3O^+ \qquad K_{a2} = 3.2\times10^{-4} \qquad (5.13)$$



$$2Fe^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H_3O^+ \qquad K_{ad} = 1.3\times10^{-3} \qquad (6.13)$$

لاحظ أن مياه التمييه المقترنة بالحديد لم تُكتب.

المثال 1.13 **تراكيز أجناس الحديد في الماء الصافي**

باستعمال التفاعل 3.13:

$$[Fe^{3+}][OH^-]^3 = K_{sp}$$

$$[Fe^{3+}][10^{-7.00}]^3 = 1.6\times10^{-39}$$

$$[Fe^{3+}] = 1.6\times10^{-18}\ mol\,L^{-1}$$

وباستعمال التفاعل 4.13:

$$\frac{[FeOH^{2+}][H_3O^+]}{[Fe^{3+}]} = 6.3\times10^{-3}\ mol\,L^{-1}$$

بتعويض قيمة $[Fe^{3+}]$ المحسوبة آنفاً ينتُج:

$$[FeOH^{2+}] = \frac{6.3\times10^{-3}\times1.6\times10^{-18}\ mol\,L^{-1}}{1.0\times10^{-7}}$$

$$= 1.0\times10^{-13}\ mol\,L^{-1}$$

وبنفس الطريقة تُحسب تراكيز توازن الجنسين الآخرين:

$$[Fe(OH)_2^+] = 3.2\times10^{-10}\ mol\,L^{-1}$$

$$[Fe_2(OH)_2^{4+}] = 3.3\times10^{-25}\ mol\,L^{-1}$$

لذا فإن التركيز الكلي لمختلف أجناس Fe^{3+} المائية في الماء عند pH=7.00 يساوي $3.2\times10^{-10}\ mol\,L^{-1}$، أي $0.018\ ppb$، وأهم تلك الأجناس هو $Fe(OH)_2^+$.

من الواضح أن انحلال الحديد (III) في الماء الصافي شديد الصعوبة، لكن قابليته للانحلال تزداد كثيراً بوجود ربيطات تكوِّن معه معقَّدات مستقرة. وتُشتق هذا الربيطات في البيئة المائية من المادة العضوية الطبيعية الموجودة في الماء. أما أجناس الحديد (II) البسيطة فهي عموماً أكثر قابلية للانحلال في الماء من أجناس الحديد (III)، ولذا فإن قيم pE المنخفضة المُرجِعة تؤدي إلى تزايد تراكيز العنصر في الماء. عُد إلى الشكل 10.م1 الذي يبيِّن أن أهم صيغ الحديد في البيئة المائية هما $Fe(OH)_3$ غير القابل للانحلال في الماء الغني بالأكسجين و Fe^{2+} القابل للانحلال في الماء المنضب من الأكسجين.

ليست الأجناس القابلة للانحلال الصيغ الوحيدة التي توجد بها المعادن في الماء. فتبعاً لنوع العنصر والظروف البيئية الأخرى، يمكن أن توجد نسبة ملحوظة منها مقترنة بمادة معلَّقة.

النقطة الرئيسية 1.13 إن أبسط الصيغ المنحلَّة لأي معدن في البيئة المائية هي المعقَّدات المائية. ويحصل انتزاع للبروتونات من تلك المعقَّدات إلى حد ما خاصة في حالة أجناس المعدن ذات نسبة مربع الشحنة إلى نصف القطر الكبيرة. لذا فإن الأجناس التي من قبيل الألمنيوم (III) تعمل بوصفها حموض برونستيد Brønsted في الوسط المائي.

2.13 تصنيف المعادن (Classification of metals)

غالباً ما تظهر العبارة "معادن ثقيلة" في الأدبيات البيئية حيث تُستعمل عادة لوصف المعادن التي تتصف بأنها سامة لأنها تسبب تفاعلات حيوية سيئة. في الأصل، أتت هذه العبارة من منشأ مبرَّر علمياً، فقد استُعملت للإشارة إلى معادن من قبيل الرصاص والزئبق. تساوي الكتلة الذرية للرصاص $207.2\,g\,mol^{-1}$، وتساوي ثقالته النوعية 11.34. أما القيمتان المناظرتان في حالة الزئبق فهما $200.59\,g\,mol^{-1}$ و 13.55. ولذا يكونان ثقيلين بكل معنى الكلمة. إلا أن هذا المصطلح يُطبَّق أحياناً بدون

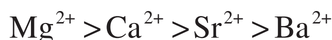
تمييز، وليس من غير المعتاد أن تجد لائحة معادن ثقيلة تتضمن عناصر من قبيل الألمنيوم (كتلته الذرية تساوي $26.98\,g\,mol^{-1}$ وثقالته النوعية تساوي 2.70) إضافة إلى أشباه معادن من قبيل الزرنيخ. لذا، وبقطع النظر عن مشكلات اللغة والمعنى، ليس ثمة من مبرر كيميائي لتحديد المعادن التي يجب تضمينها في هذه الفئة.

التصنيفات الشائعة للمعادن

(Traditional classifications of metals)

اقتُرحت تصنيفات أخرى للمعادن للاستعمال العام، لا للأغراض البيئية فحسب. ومن التصنيفات المفيدة تصنيف يقسِّم المعادن إلى نوع A ونوع B ومعادن انتقالية، وفقاً للوصف الذي طرحه أول مرة آرلاند وزملاؤه[2] Ahrland في عام 1958. في هذا التصنيف، أيونات معادن النوع A هي تلك التي لها تشكيلة إلكترونات الغاز الخامل (d^0). تتميز هذه الأيونات بالتناظر الكروي وقابلية استقطاب منخفضة. إن هذا التصنيف مكافئ تقريباً لفئة المعادن الكروية الصلبة التي قال بها بيرسون[3] (Pearson) في عام 1963. وتقع في هذه الفئة الأيونات الموجبة الهامة بيئياً Na^+ و K^+ و Mg^{2+} و Ca^{2+} و Al^{3+}.

فيما يخص أيونات النوع A، ثمة نموذج كهرساكن يفسر تقريبياً استقرار معقَّدات المعادن والربيطات، بمعنى أن استقرار هذه المعقَّدات يترابط إيجابياً مع النسبة Z^2/r لكلٍّ من أيون المعدن وجنس الربيطة. لذا يكون استقرار معظم المعقَّدات مع معادن الأرض القلوية alkaline earth metals بالترتيب التالي:



$$Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$$

من خواص معادن النوع A:

- تفضيل المعدن الربيطات التي تحتوي على أكسجين أو فلور، على الربيطات التي تحتوي على كبريت أو هاليدات أعلى. على سبيل المثال، $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$

[2] Sten Ahrland, J. Chatt and N. R. Davies, "The Relative Affinities of Ligand Atoms for Acceptor Molecules and Ions," *Quarterly* Review of the *Chemical Society*, vol. 12, no. 3 (1958), pp. 265-276.

[3] R. J. Pearson, "Hard and Soft Acids and Bases," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 85 (1963), pp. 3533-3539.

و $Al(H_2O)_4F_2^+$ هما جنسا ألمنيوم هامان قابلان للانحلال في الماء. وتوجد أيضاً معقَّدات ضعيفة ذات أيونات أكسجينية سالبة من قبيل SO_4^{2-} و NO_3^-، ومجموعات جزيئات عضوية وظيفية تحتوي على الأكسجين (مثل $-COOH, \rangle C=O$).

- يمكن لأيون المعدن أن يكوِّن مركَّبات OH^- أو CO_3^{2-} أو PO_4^{3-} غير قابلة للانحلال في الماء. فمثلاً، $CaCO_3$ و $AlPO_4$ هما صيغتان صلبتان هامتان لتلك العناصر.
- تتصف المعقَّدات مع OH^- بأنها أكثر استقراراً من تلك التي مع HS^- أو S^{2-}. ليست معقدَّات أو متساقطات كبريتيد المعادن القابلة للانحلال في الماء هامة.
- تتصف المعقدَّات مع Cl^- و Br^- و I^- بالضعف.
- المعقَّدات مع H_2O أكثر استقراراً من تلك التي مع NH_3 أو CN^-.

أما النوع B من أيونات المعادن فهو ذو تشكيلة الإلكترونات nd^{10} و $nd^{10}(n+1)s^2$. تتصف هذه الأيونات الموجبة بتوزُّعات إلكترونات سهلة التشوُّه، أي إنها تُبدي قابلية عالية للاستقطاب. وتكافئ هذه الفئة إلى حد بعيد فئة أيونات المعادن الكروية الصلبة في منظومة بيرسون. تتضمن هذه المجموعة $Ag^+(Kr(4d^{10}))$ و $Zn^{2+}(Ar(3d^{10}))$ و $Pb^{2+}(Xe(4f^{14}5d^{10}6s^2))$.

فيما يخص أيونات النوع B، ثمة للربط التكافئي دور في تكوين المعقَّد، ولذا فإن النموذج الكهرساكن غير قادرٍ وحدَه على تفسير علاقات الاستقرار. من ناحية أخرى، أحد العوامل الرئيسية التي تؤثِّر في الاستقرار هو قابلية المعدن لقبول إلكترونات من الربيطة. لذا فإن قابلية اجتذاب الإلكترونات (electronegativity) العالية (بالمعنى النسبي) للمعدن وقابلية اجتذاب الإلكترونات المنخفضة لذرة الربيطة المعطية (ligand donor atom) يمكن أن تكونا منسجمتين مع الاستقرار العالي للمعقَّد مع معادن النوع B.

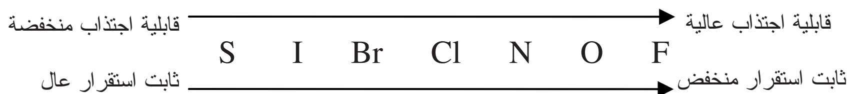
على سبيل المثال، في مجموعة العناصر IIB (أو 12)، تقع قابليات اجتذاب إلكترونات باولينغ (Pauling) (القيم بين قوسين) ضمن الترتيب التالي:



$$Zn(1.6) < Cd(1.7) < Hg(1.9)$$

ويحقِّق استقرار المعقَّد عموماً نفس الترتيب.

وفي حالة أيونات معادن النوع B، يأخذ تزايد قابلية اجتذاب الإلكترونات الخاصة بذرات الربيطات المعطية، وتناقص استقرار معقَّداتها (الذي يُعبَّر عنه بثابت الاستقرار الكلي β_f) الترتيب التالي:



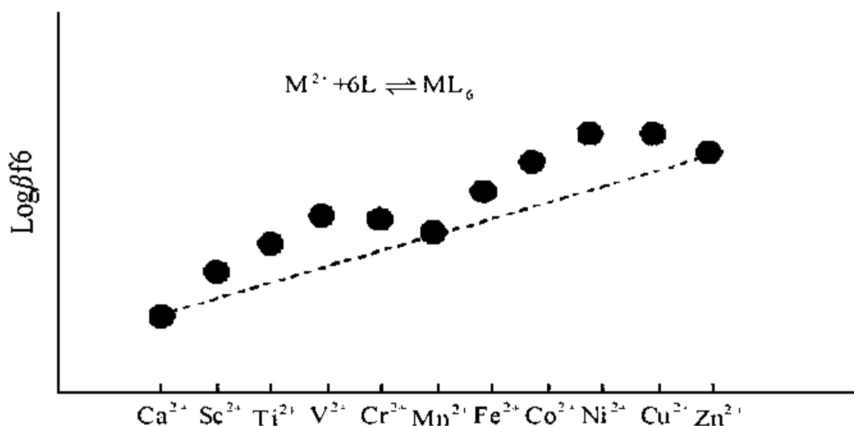
لذا تُبدي أيونات النوع B الموجبة خواص التعقيد التالية:

- تكوِّن هذه المعادن عموماً معقَّدات أكثر استقراراً مما تكوِّنه أيونات النوع A الموجبة.
- يأخذ استقرار التعقيد مع الهاليدات الترتيب التالي: $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$. وهذا عكس ترتيب معادن النوع A.
- المعقَّدات ذات الربيطات التي تحتوي على النتروجين أكثر استقراراً من تلك التي تحتوي على الأكسجين. فمثلاً، NH_3 مفضل على H_2O، و CN^- مفضل على OH^-.
- المعقَّدات مع الكبريتيد أو الكبريتيدات العضوية شائعة ومستقرة. وهذه المركَّبات غير قابلة للانحلال في الماء غالباً.
- ثمة معقَّدات مع الكربون من قبيل المعقَّدات العضوية المعدنية. ومركَّبات الزئبق CH_3Hg^+ و $(CH_3)_2Hg$ أمثلة شهيرة على ذلك.

أما أيونات المعادن الانتقالية الموجبة فهي تلك ذات تشكيلة الإلكترونات nd^x، $(0 < x < 10)$. وقد وصف بيرسون فئة حد فاصل bordreline مشابهة، لكن غير مماثلة، للمعادن الانتقالية. وهذه الفئة، سواء أعُرِّفت بهذه الطريقة أو تلك، تُبدي خواص وسيطة بين خواص النوعين A و B. وتستطيع معادن الحد الفاصل تكوين معقَّدات مع جميع أنواع الربيطات المُعطية بأهمية نسبية تعتمد على عدد من العوامل. وتُبدي عناصر الصف الثاني الانتقالية عادة صفات أقرب إلى صفات النوع B مما تُبديه عناصر الصف الأول، وتنزع صفات النوع B إلى الازدياد إلى حد ما مع الانتقال من اليسار إلى اليمين في الجدول الدوري.

وثمة دور للعوامل الكهرساكنة في تحديد استقرار معادن الحد الفاصل، ويتجلى ذلك في نزعة عامة (الخط المستقيم في الشكل 1.13) نحو زيادة استقرار المعقَّدات

الثمانية الأوجه العالية التدويم مع زيادة العدد الذري لأيونات الــ 2+ في سلسلة المعادن الانتقالية الأولى.



الشكل 1.13: تغيُّر ثوابت الاستقرار الشاملة β_{f6} للمعقَّدات الثمانية الأوجه العالية التدويم ذات الأيونات 2+ الخاصة بالمعادن الانتقالية (معادن الحد الفاصل). مع الانتقال من الكالسيوم نحو الزنك في الجدول الدوري، ثمة تناقص تدريجي في نصف القطر المقترن بالانكماش اللانثاني (lanthanide contraction). لذا، فإن النسبة Z^2/r في حالة الأيونات 2+ تزداد بازدياد العدد الذري في هذا الصف من العناصر.

في الشكل 1.13، يمكن عزو زيادة الاستقرار إلى ازدياد المفعول الكهرساكن بسبب ازدياد Z^2/r (أي نسبة مربع شحنة الأيون إلى نصف قطره) المقترنة بتناقص نصف القطر عبر السلسلة. والعامل الهام الآخر الذي يؤدي إلى الانحراف عن الخط المستقيم هو طاقة استقرار الحقل البلوري. إن وضع الإلكترونات في المدار t_{2g}d يجعل الأيون مستقراً (كما في حالة SC^{2+} و Ti^{2+} و V^{2+})، في حين أن وضعها في المدار e_gd (كما في Cr^{2+} و Mn^{2+}) يقلل الاستقرار. لكن هذا القول ينطوي على تبسيط. فمثلاً، تميل معقَّدات Cu^{2+} إلى أن تكون أكثر استقراراً من معقَّدات Ni^{2+} بسبب اختلاف بنية تلك المعقَّدات.

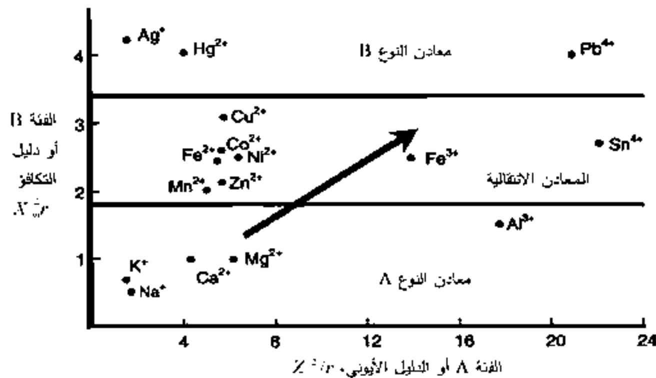
يجب الانتباه إلى أن التوجُّه المعروض هنا يفترض نفس حالة الأكسدة 2+. وفيما يخص بعض هذه المعادن، نادراً ما توجد حالة الأكسدة هذه في البيئة المائية. فالفاناديوم

(II) على سبيل المثال غير موجود في البيئة عملياً، أما صيغه الشائعة فهي الفاناديوم (V) ومن أمثلتها الأيون VO^{2+} الفقير بالبروتونات أو الأيون السالب HVO_4^{2-}، وفي الظروف المُرجِعة فانديوم (IV) بصيغة الجنس VO^{2+}.

تصنيف بيئي للمعادن

(An environmental classification of metals)

ثمة محاولة أحدث لتصنيف المعادن الهامة بيئيا قام بها نيبور (Nieboer) وريتشاردسون[4] (Richardson) في عام 1980. وتقوم منظومتهما على مفاهيم أقدم لآرلاند، إلا أنها تأخذ في الحسبان الربط الناجم عن كل من المفاعيل التكافئية والأيونية. ولفعل ذلك رُسم منحنٍ لدليل التكافؤ (covalent index) بدلالة الدليل الأيوني (ionic index) (الشكل 2.13).



جرى تمثيل التقسيم القائم على تصنيف آرلاند وزملائه وتصنيف بيرسون (انظر الحاشيتين 2 و 3 في هذا الفصل) بخطوط أفقية. يزداد استقرار المعقدات مع زيادة الدليل الأيوني و/أو الدليل التكافئي، وفقاً للمبين بالسهم.

الشكل 2.13: تصنيف بعض المعادن ذات الأهمية البيئية، أعيد رسمها من:
Evert Nieboer and David H.S. Richardson, "The Replacement of the Nondescript Term "Heavy Metals" by a Biologically and Chemically Significant Classification of Metal Ions," *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, vol. 1, no. 1 (January-March 1980), p. 3.

---

[4] Evert Nieboer and David H.S. Richardson, "The Replacement of the Nondescript Term "Heavy Metals" by a Biologically and Chemically Significant Classification of Metal Ions," *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, vol. 1, no. 1 (January-March 1980), p. 3.

يُعبِّر الدليل التكافئي X_m^2r (X_m هي قابلية أيون المعدن لاجتذاب الإلكترونات، و r هو نصف قطر الأيون المعدني) عن قابلية المعدن لقبول إلكترونات من ربيطة معطية، وهو الوسط الكيميائي المستعمل للتمييز بين معادن النوع A والمعادن الانتقالية ومعادن النوع B. وقيم هذا الدليل الصغرى تخص النوع A، وتخص العظمى النوع B. أما القرينة الأيونية Z^2/r فتُعبِّر عن إمكان تكوين رباط أيوني، ولذا فإن الأجناس ذات الشحنة الكبيرة تنزع نحو الوجود في الجزء الأيمن من المخطط. وهذه الأجناس أيضاً هي التي تنزع نحو العمل عمل حموض برونستيد وفقاً لما ذُكر سابقاً.

وفي المحصلة، وفيما يخص عينة طبيعية تحتوي على ربيطات مختلفة ذات ذرات معطية مختلفة (مادة دُبالية مثلاً)، فإنه يُتوقَّع أن يأخذ التوجُّه نحو الوجود بصيغة معقَّدة منحىً مائلاً وفقاً للمبين في الشكل 2.13.

ثمة بعض المجموعات الوظيفية التي توجد في الربيطات الطبيعية والتي تشارك في تكوين معقَّدات معدنية مدرْجة فيما يلي من هذا الفصل (الشكل 3.13).

ومن اللافت أن عناصر من قبيل البوتاسيوم والكالسيوم، التي تعمل مغذِّيات للمتعضيات المكروية والنباتات والحيوانات، تقع ضمن النوع A. وقد وُجِد أنها، حينما تنحل في الماء في أثناء تفاعلها مع ربيطات التعقيد، تقترن عادة بمُعطِيات إلكترونات أكسجينية. أما معظم المغذِّيات المكروية الحيوية، ومنها المنغنيز والنحاس والزنك، فتوجد في مجموعة الحد الفاصل (المعادن الانتقالية). ومقارنة بمعادن النوع A، تكوِّن أيونات الحد الفاصل معقَّدات مستقرة مع ذرات مختلفة معطِية للإلكترونات ومنها الأكسجين والنتروجين والكبريت.

ويتضمن النوع B عدة معادن تُعرف بأنها سامة للمتعضيات. وعموماً، تزداد السمِّية (ثمة استثناءات) بالترتيب التالي: معادن النوع B > المعادن الانتقالية > معادن النوع A. وفي حين أن أيونات النوع B تتصف بانجذاب قوي إلى ذرات الكبريت المعطية، فإنها تكوِّن أيضاً معقَّدات أكثر استقراراً مع مركَّبات الأكسجين المعطية مما تفعله المعادن الانتقالية ومعادن النوع A. وتُعتبر قابلية تكوين مشتقات ميثْيلية مستقرة في

المحاليل المائية سمة أخرى تميِّز معادن هذه الفئة. أما المشتقات الميثيلية من معادن النوع A فتتفكَّك في الماء، وينطبق الشيء نفسه على معظم معادن الحد الفاصل.

وبرغم محدوديات المفاهيم السابقة، فإنها تساعد على فهم بعض سمات كيمياء محاليل الأيونات المائية الطبيعية. يتضمن الجدول 2.13 الأجناس المائية غير العضوية الرئيسية لبعض أيونات المعادن الهامة بيئياً. حينما جرى إعداد الجدول، افتُرض أن تراكيز المعادن موجودة ضمن المجال الطبيعي الذي توجد به في الماء، وأن الماء يحتوي على الكربونات والكبريتات والكلور بمستويات تساوي تقريباً تلك التي في ماء نهر عادي. وقد جرت الإشارة أيضاً إلى أجناس أخرى ذات صلة بالبيئة البحرية.

تقوم عدة من سمات التصنيف العامة المذكورة آنفاً على البيانات الواردة في الجدول:

- تكوِّن جميع المعادن معقَّدات مائية في الأوساط المائية. وتتصف المعادن التي من قبيل الصوديوم والبوتاسيوم بقيم صغيرة لـــ Z^2/r، وتبقى جزيئات الماء المتبلورة غنية بالبروتونات في جميع الحالات. وفي حالة المعادن ذات النسبة الكبيرة (الألمنيوم (III) مثلاً)، يحصل فقْد البروتونات بسهولة أكبر، وعندما تكون المعادن في حالات أكسدة شديدة جداً (Cr(VI) وMo(VI)، مثلاً)، تكون الأكسيانيونات oxyanion هي الأجناس الرئيسية.

- وتوجد المعادن المعرضة لتفاعلات الإرجاع والأكسدة في بيئتي الأكسدة (pE عالية) والإرجاع (pE منخفضة) بوصفها أجناساً مختلفة.

- وفي ماء البحر، يساعد تركيز الكلور العالي، وإلى حد أقل، تركيز الكبريتات على تكوين معقَّدات مع هذه الربيطات في حالة معادن معينة.

- يأخذ الميل إلى تكوين معقَّدات مع ربيطات غير الماء الترتيب التالي عموماً: معادن النوع B (الفضة (I) والزئبق (II)) > المعادن الانتقالية (المنغنيز (II) والزنك (II)) > معادن النوع A (الكالسيوم (II) والألمنيوم (III)).

الجدول 2.13 الأجناس المائية الرئيسية لأيونات المعادن الهامة بيئياً(*) (أُخذت في الحسبان الأجناس غير العضوية فقط، ولم تُضمَّن الصيغ جزيئات الماء المتبلورة)

	pH=4		(**)pH=7		pH=10	
	بيئة مؤكسدة	بيئة مُرجِعة	بيئة مؤكسدة	بيئة مُرجِعة	بيئة مؤكسدة	بيئة مُرجِعة
Sodium	Na^+	Na^+	Na^+	Na^+	Na^+	Na^+
Potassium	K^+	K^+	K^+	K^+	K^+	K^+
Magnesium	Mg^{2+}	Mg^{2+}	Mg^{2+}, $MgSO_4^0$(sw)	Mg^{2+}, $MgSO_4^0$(sw)	Mg^{2+}	Mg^{2+}
Calcium	Ca^{2+}	Ca^{2+}	Ca^{2+}, $CaSO_4^0$(sw)	Ca^{2+}, $CaSO_4^0$(sw)	Ca^{2+}	Ca^{2+}
Aluminium	Al^{3+}, $AlOH^{2+}$	Al^{3+}, $AlOH^{2+}$	$Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3^0$, $Al(OH)_4^-$(sw)	$Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3^0$, $Al(OH)_4^-$(sw)	$Al(OH)_4^-$	$Al(OH)_4^-$
Vanadium	$H_2VO_4^-$, VO_2^+	VO^{2+}	$H_2VO_4^-$, HVO_4^{2-} $V_{10}O_{28}^{6-}$	VO^{2+}	VO_4^{3-},	
Chromium	$HCrO_4^-$	$CrOH^{2+}$	$HCrO_4^-$, CrO_4^{2-}	$CrOH^{2+}$, $Cr(OH)_2^+$	CrO_4^{2-}	$Cr(OH)_4^-$
Manganese	Mn^{2+}	Mn^{2+}	MnO_2^0, $MnCl^+$ (sw)	Mn^{2+}, $MnCl^+$ (sw), $MnSO_4$(sw)	MnO_2^0	$MnCO_3^0$
Iron	$FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$	Fe^{2+}	$Fe(OH)_3^0$	Fe^{2+}, $FeCO_3^0$	$Fe(OH)_4^-$	$FeOH^+$, $Fe(OH)_2^0$
Cobalt	Co^{2+}	Co^{2+}	Co^{2+}, $CoCO_3$	$CoCO_3$	Co_3O_4	$CoCO_3$
Nickel	Ni^{2+}, $NiSO_4^0$	Ni^{2+}	Ni^{2+}, $NiHCO_3^+$, $NiCl^+$ (sw)	Ni^{2+}, $NiHCO_3^+$, $NiCl^+$ (sw)	$NiOH^+$, $Ni(OH)_2^0$, $NiCO_3$	$NiOH^+$, $Ni(OH)_2^0$, $NiCO_3$
Copper	Cu^{2+}	Cu^{2+}	Cu^{2+}, $CuOH^+$, $CuHCO_3^+$, $CuCl^+$ (sw)	Cu^{2+}, $CuOH^+$, $CuHCO_3^+$, $CuCl^+$ (sw)	$Cu(OH)_2^0$, $Cu(CO_3)_2^{2-}$	$Cu(OH)_2^0$ $Cu(CO_3)_2^{2-}$
Zinc	Zn^{2+}	Zn^{2+}	Zn^{2+}, $Zn(OH)_2^0$, $ZnCl^+$ (sw)	Zn^{2+} $Zn(OH)_2^0$, $ZnCl^+$ (sw)	$Zn(OH)_2^0$	$Zn(OH)_2^0$
Molybdenum	$HMoO_4^-$		$HMoO_4^-$		$HMoO_4^-$, MoO_4^{2-}	
Lead	Pb^{2+}, $PbSO_4^0$	Pb^{2+}	Pb^{2+}, $PbOH^+$, $PbHCO_3^+$, $PbCl^+$ (sw), $PbSO_4^0$(sw)	Pb^{2+}, $PbOH^+$, $PbHCO_3^+$, $PbCl^+$ (sw),	$Pb(OH)_2$, $PbCO_3$ $Pb(CO_3)_2^{2-}$	$Pb(OH)_2$, $PbCO_3$ $Pb(CO_3)_2^{2-}$
Mercury	$HgOH^+$, $Hg(OH)_2^0$, $HgCl_2^0$	Hg^o	$Hg(OH)_2^0$, $HgCl_2^0$, $HgCl_4^{2-}$ (sw) $HgCl_3^-$ (sw)	Hg^o	$Hg(OH)_2^0$	Hg^o

(*) افترِض أن الكبريتات والكلور والكربونات موجودة في الماء بتراكيز قريبة من تراكيز تلك الموجودة في ماء النهر العادي. وافترِض أيضاً أن تراكيز المعادن تقع ضمن مجال تلك الموجودة في الماء العادي. وتتصف بعض الأجناس المحايدة التي من قبيل $Fe(OH)_3$ و MnO_2 بأنها غير قابلة للانحلال في الماء إلى حد بعيد وتوجد بوصفها غرويات حتى عندما يكون تركيز المعدن صغيراً جداً.

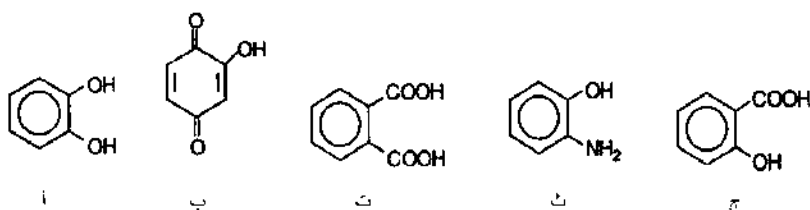
(**) تشير sw إلى أن هذا الجنس الإضافي موجود في ماء البحر. لاحظ أن عامل حموضة ماء البحر يساوي 8 تقريباً.

النقطة الرئيسية 2.13 يعتمد ميل المعدن إلى تكوين معقَّدات جزئياً على طبيعة المعدن نفسه. وقد اقتُرحت طرائق تصنيف متعددة لتفسير الأنواع المفضلة من الروابط ودرجة تكوين المعقد والتنبؤ بهما. وتقوم تلك الطرائق عادة على قابلية المعادن لتكوين روابط أيونية وتكافئية مع أنواع الربيطات المختلفة.

المعقَّدات مع المادة الدُّبالية

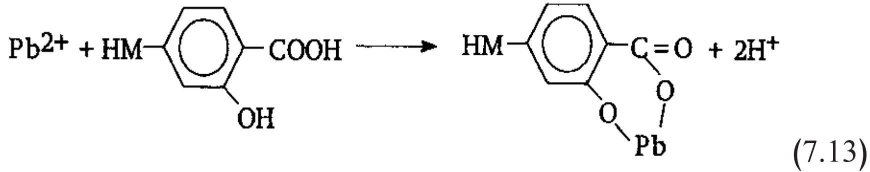
(Complexes with humic material)

وفقاً للمبين في الشكل 3.13، ثمة للمادة الدُّبالية، المنحلة في الماء أو الموجودة في الطور الصلب في التربة والرسوبيات، مجموعات وظيفية تستطيع العمل ربيطات في تكوين معقَّدات مع المعادن. وتتفاعل بعض المعادن، ومنها معادن الأرض القلوية، بتكوين روابط أيونية ضعيفة نسبياً عند الموقع السالب من الجزيئات الدُّبالية المنزوعة البروتونات. من ناحية أخرى، تمتلك عناصر أخرى من قبيل النحاس (II) والرصاص (II) والمعادن الثلاثية التكافؤ (trivalent) ثوابت استقرار كبيرة. ويتضمن التعقيد في هذه الحالات ارتباطاً تكافئياً، وقد تكون الربيطات الثنائية المخالب (bidentate chelate) هامة أيضاً. يُري الشكل 3.13 بعض المجموعات الوظيفية ذات الصلة بالجزيئات الدُّبالية.



الشكل 3.13: أمثلة لمجموعات موادة دُبالية وظيفية متوفرة لتفاعلات التعقيد. يُعتقد أن للبنيتين ت (فثالات phthalate) وج (ساليسيلات salicylate) دوراً هاماً في سيرورات تكوين الربيطات المخلبية (chelate). وتوجد أيضاً مقادير ضئيلة من عناصر أخرى من قبيل الكبريت والفوسفور في المواد الدُّبالية، ويمكن أن تُسهم أيضاً في تعزيز مقدرتها على التعقيد.

تُبيِّن العلاقة 7.13 تفاعلاً ممكناً بين الرصاص وجزء من جزيء مادة دُبالية. والمخلبية المتكوِّنة مع مجموعة الساليسيلات الوظيفية هي منظومة مستقرة سداسية الأعضاء.



(7.13)

لم يُكتب رمز ماء التمييه بغية الوضوح.

وقد وُجِد أن ثابت استقرار هذا التفاعل K_f يساوي 10^6 تقريباً. وفي الحالات الطبيعية، يعتمد مدى حصول التعقيد على عدد من العوامل:

- طبيعة أيون المعدن. نظراً إلى أن الترابط يمكن أن يتضمن كلاً من القوى التكافئية والأيونية، فإن خواص المعدن المختلفة تؤثِّر في الاستقرار وفقاً لما رأيناه سابقاً. وأهم تلك الخواص إمكان تكوين ترابطات تكافئية تبعاً للدليلين التكافئي والأيوني. فالأيونات الثلاثية التكافؤ التي من قبيل Al^{3+} ذات روابط قوية، والأيونات الأحادية التكافؤ التي من قبيل Na^+ و K^+ ذات ارتباط ضعيف. ويتفاعل أيونا المعدنين الأرضيين القلويين Ca^{2+} و Mg^{2+} إلى حد أقل كثيراً من تفاعل أيونات المعادن الانتقالية الثنائية التكافؤ التي من قبيل Cu^{2+} أو Pb^{2+}، وذلك بسبب عدم مقدرتها على الترابط التكافئي.

- عامل حموضة pH المحلول المحيطي. يعني عامل الحموضة المنخفض تنافساً بين أيونات الهدرونيوم على مواقع على المجموعات الوظيفية التي تتفاعل مع المعادن، ويؤدي هذا إلى نقصان الميل إلى تكوين المعقَّد. على سبيل المثال، يوجد ألمنيوم ماء مسامات التربة الحمضية بصيغة معقَّد مائي تبعاً لقيمة pH في الصيغة المنزوعة البروتونات جزئياً. ومن ناحية أخرى، عندما يكون عامل حموضة الماء قريباً من القيمة الطبيعية، فإن كل الأجناس القابلة للانحلال سوف تكون على الأرجح بصيغة معقَّدة (مع مادة دُبالية قابلة للانحلال عادة). ويمكن لتغيُّرات مشابهة تحصل عند قيم pH المنخفضة أن تزيد من منع التفاعل مع المعادن.

- القوة الأيونية. تتناسب قابلية المادة الدُّبالية للتفاعل مع المعادن الانتقالية عكساً مع قوة المحلول الأيونية. وثمة سببان لذلك: التنافس على مواقع الربيطات من قبل الأيونات الموجبة (خاصة الأيونات الأرضية القلوية الموجبة) التي تُسهم في زيادة القوة الأيونية، وتوفُّر الأيونات السالبة (ومنها Cl^- و SO_4^{2-} و HCO_3^-) للتفاعل مع المعادن، مانعة بذلك تفاعلات المعادن مع المواد الدُّبالية.

- توفُّر المجموعات الوظيفية. ويعتمد ذلك على كل من تركيز وطبيعة المادة الدُّبالية. يمكن إجراء تقدير للمقدرة العظمى على التعقيد بافتراض أن المعادن تتفاعل بنسبة 1:1 مع مجموعات الدُّبال الوظيفية.

بافتراض أن المادة الدُّبالية تحتوي على مجموعات وظيفية غير متجانسة تختلف باختلاف مصادرها، يُصبح من الصعب تقدير مدى تكوين المعقَّد بين معدن وحمض دُبالي معينين عموماً. ومع ذلك، جرى تحديد ثوابت استقرار تلك التفاعلات، وتلك الثوابت مفيدة في إجراء تقدير شبه كمي للدرجة التي يمكن بها للمعقَّد أن يتكوَّن في حالة معينة. ونظراً إلى أن المجموعات الوظيفية الغنية بالبروتونات تتصف بمجال واسع من قيم pK_a، فإنه من المفضل أن تُعطى الثوابت بصفتها ثوابت استقرار ظرفية K_f' تُعرَّف عند قيم محددة لـــ pH. ويمكن إجراء تنقيح إضافي بتحديد القوة الأيونية المقترنة بالقيم المحددة. يتضمن الجدول 3.13 قيماً لـــ K_f' للحمض الحنطي القابل للانحلال ولعدة معادن عند $pH = 5$.

الجدول 3.13 ثوابت استقرار ظرفية ($pH = 5$) لحمض حنطي قابل للانحلال مع معادن مختارة(*)

	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
K_f'	1.1×10^4	4.0×10^3	1.0×10^4	1.6×10^4
	Co^{2+}	Mn^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
K_f'	1.4×10^4	5.0×10^3	1.2×10^3	1.4×10^2

(*) M. Schnitzer and S. U. Khan, eds., *Soil Organic Matter*, Developments in Soil Science; 8 (Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978).

المثال 2.13 تركيز مواقع الربط في الحمض الحنطي

يساوي عامل حموضة ماء 5، ويحتوي على $85\,\mu g\,L^{-1}$ ($1.44\,\mu mol\,L^{-1}$) من النيكل و $8\,mg\,L^{-1}$ من الحمض الحنطي المنحل فيه. وبغية حساب تركيز النيكل المعقَّد، يجب أن نعرف أو نُقدِّر تركيز المجموعات الوظيفية القابلة للارتباط مع النيكل. ووفقاً لما رأيناه في الفصل الثاني عشر، التقدير المعقول لذلك يساوي نحو $5\,mmol\,g^{-1}$ من الحمض الحنطي. هذا يعني أن تركيز مواقع الارتباط الممكنة يساوي:

$$8\,mg\,L^{-1} \times 5\,mmol\,g^{-1} = 40\,\mu mol\,L^{-1}$$

وتوافق القيمة $40\,\mu mol\,L^{-1}$ قابلية لتكوين معقَّدات قابلة للانحلال في الماء مع $2.3\,mg\,Ni^{2+}\,L^{-1}$.

من الضروري الانتباه إلى أن تحديد تركيز مواقع الارتباط يمكِّننا فقط من تقدير احتمال التفاعل مع معدن. وتسمى القيمة المحسوبة المقْدِرة على التعقيد (complexation capacity)، وهي سمة مميِّزة للتجمُّع المائي في وقت معيّن. تساوي قيم المقْدِرة على التعقيد الشائعة لبعض أنواع التجمُّعات المائية ما يلي:

الأنهار $1\text{-}2\,\mu mol\,L^{-1}$

البحيرات $2\text{-}5\,\mu mol\,L^{-1}$

البِرك $5\text{-}15\,\mu mol\,L^{-1}$

المستنقعات $>15\,\mu mol\,L^{-1}$

من الواضح أن المقدرة على التعقيد المستعملة في المثال السابق من سمات الماء المحتوي على تركيز كبير من المادة العضوية المنحلة فيه.

يعتمد مدى حصول التفاعل فعلياً على عوامل أخرى وفقاً لما ذكرناه سابقاً. وباستعمال ثابت الاستقرار الظرفي المدرج في الجدول 3.13، نستطيع حساب نسبة النيكل المئوية التي يمكن أن تتعقَّد مع الحمض الحنطي في الحالة الراهنة. من دون كتابة شحنات

وصيغ الأجناس المشاركة في التفاعل، يمكن تمثيل التفاعل العام للنيكل Ni^{2+} مع الحمض الحنطي FA بـــ:



$$Ni + FA \rightarrow NiFA \qquad (8.13)$$

ويساوي ثابت الاستقرار الظرفي لهذا التفاعل:

$$K_f' = \frac{[NiFA]}{[Ni_u][FA_u]} = 1.6 \times 10^{-4} \qquad (9.13)$$

يُقصَد هنا بــ $[Ni_u]$ التركيز الكلي لجميع أجناس النيكل القابلة للانحلال التي لم تتعقَّد مع الحمض الحنطي، و $[FA_u]$ هو أيضاً تركيز كل الحمض الحنطي الذي لم يتعقَّد مع النيكل. ويُعبَّر عن التركيز الأخير بدلالة المجموعات الوظيفية المتاحة للتعقيد، ونحن نفترض أنه لا وجود لمعادن أخرى للتنافس على هذه المواقع.

المثال 3.13 **النيكل الحر والمعقَّد في ماء يحتوي على الحمض الحنطي**

نظراً إلى أن الربيطة متوفِّرة بكميات كبيرة، يمكننا إجراء تقريب يتضمن أن تركيز مواقع الربط على الحمض الحنطي (C_{FA}) يساوي $[FA_u] = 4.0 \times 10^{-5}\ mol\,L^{-1}$، وفقاً لما حسبناه آنفاً. ويساوي تركيز النيكل الكلي $1.44\,\mu mol\,L^{-1}$. افترض أن قيمة تركيز النيكل غير المعقَّد $[Ni_u] = u$. حينئذ يكون:

$$\frac{(1.44 \times 10^{-6} - u)}{u \times 4.0 \times 10^{-5}} = 1.6 \times 10^{4}$$

ومنها ينتُج:

$$u = [Ni_u] = 8.8 \times 10^{-7}\ mol\,L^{-1}$$

$$[NiFA] = 5.6 \times 10^{-7}\ mol\,L^{-1}$$

يتعقَّد نحو 40% من النيكل الموجود في هذا الماء مع الحمض الحنطي. وفي الحالات البيئية الحقيقية، يمكن للحسابات أن تكون معقَّدة لأن المعادن الموجودة الأخرى يمكن أن تُنافِس النيكل على مواقع الربط على المادة العضوية المنحلة. يجب التأكيد ثانية هنا أن هذه الحسابات تفترض ظروف التوازن.

النقطة الرئيسية 3.13 تؤدي الربيطات الطبيعية والناجمة عن الأنشطة البشرية الموجودة في الماء دوراً هاماً في تكوين المعقَّدات مع المعادن في البيئة المائية. ويعتمد الميل إلى تكوين تلك المعقَّدات على طبيعة وتركيز الربيطات التي يمكن أن توجد في الماء. وتوجد المادة الدُّبالية القابلة للانحلال في الماء في كل مكان، وهي على الأرجح أكثر الربيطات الطبيعية أهمية في تكوين المعقَّدات.

أجناس المعادن وتوفُّرها الحيوي

(Metal species and bioavailability)

يعود كثير من الاهتمام بتكوُّن أجناس المعادن في الماء إلى قضايا التوفُّر الحيوي والسمِّية. وقد بيَّن عدد كبير من الدراسات التي أُجريت على المعادن في مناطق مختلفة من الكرة الأرضية بوضوح أنه من غير الكافي قياس التركيز الكلي للمعدن في عيّنة الماء بغية تقدير خطر نشوء مفعول سام. وطُوِّرت عدة نماذج في محاولة لوصف كيفية تناول المتعضيات للمعادن، والدور الذي يؤديه تكوُّن الأجناس في تحديد مقدار ذلك التناول. ونموذج الربيطة الحيوي (Biotic Ligand Model) هو واحد من تلك النظريات التي اكتسبت قبولاً واسعاً، لكن غير شامل. ولفهم أساس هذه النظرية، تخيَّل خلية منفردة أو مجموعة من الخلايا التي يتألَّف منها متعضٍ أكثر تعقيداً. بغية توليد مفعول سام، يجب أن يتحد معدن أولاً من خلالِ سيرورةِ ارتباطٍ ما مع جدار الخلية. بكلمات أخرى، يعمل جدار الخلية عمل ربيطة قادرة على أن تتعقَّد مع المعدن وتزيله من المحلول. وتتضمن الخطوات اللاحقة نقل المعدن إلى الخلية وتفاعله مع إنزيمات وجزيئات أخرى تشارك في

الاستقلاب. أما السِمة الجوهرية التي يقوم عليها نموذج الربيطة الحيوية فهو أن ثمة تركيزاً حرجاً للملوِّث عند سطح المتعضِّي يؤدي إلى السمِّية.

إذا أظهرت الجزيئات على جدار الخلية نشاطاً تعقيدياً، وجب أن تتنافس مع أجناس التعقيد المرتبطة مع المعدن فعلاً، وأن تُبقيها في المحلول. لذا يتنبَّأ نموذج الربيطة الحيوية بأن توفُّر أيونات المعدن لتتناولها المتعضِّيات لا يعتمد على تركيز المعدن الكلي الذي يتعرَّض له المتعضِّي، بل على تركيز المعدن الحر غير المعقَّد، أي المعدن القادر على قبول الارتباط بالربيطة المتمثِّلة بجدار الخلية بأكبر قدر من السهولة.

لقد أُثبت أن نموذج الربيطة الحيوية يوفِّر تنبُّؤاً جيداً بالعلاقة بين تركيز أيونات المعدن الحر وتناول المعدن من قبل السمك واللافقاريات، وثمة بحث قائم لتعديله وتوسيعه ليشمل أجناساً أخرى وظروفاً خاصة. إلا أن ثمة عدداً من الحالات البيئية لم تتحقَّق فيها ترابطات بين تركيز المعدن الحر المائي وتناوله من قبل متعضِّيات على نحو واضح[5]. وتتضمن تلك الترابطات ما يخص ظروف عدم التوازن، ووجود أنواع معينة من الربيطات العضوية أو الثيولات أو كبريتات الثيول في الماء، والتعقيد مع مركَّبات عضوية قابلة للامتصاص من قبل الجسم من قبيل الليمونات والماء الشديد القساوة، وارتباط المعدن بالغرويات. لكن برغم هذه المحدوديات وغيرها، أثبت نموذج الربيطة الحيوية أنه يمثِّل تطوُّراً هائلاً مقارنة بالنماذج القائمة على تراكيز المعادن الكلية.

3.13 ثلاثة معادن وسلوكها في البيئة المائية

(Three metals-their behavior in the hydrosphere)

ثمة الكثير من المنشورات عن خواص وسلوك المعادن في البيئة. وثمة معلومات كثيرة أيضاً عن مستويات قياسية لها في أنواع مختلفة من الماء، وكثير من الأمثلة التي تشرح التلوُّث بالتفصيل. وفي هذا المقطع، سوف نركِّز الاهتمام في كيفية التعبير عن المبادئ التي ذكرناها سابقاً في ثلاث حالات هامة تمثِّل معدناً من النوع A، ومعدناً انتقالياً، ومعدناً من النوع B.

5 Peter M. Chapman [et al.], “Conducting Ecological Risk Assessments of Inorganic Metals and Metalloids: Current Status,” *Human and Ecological Risk Assessment*, vol. 9, no. 4 (2003), pp. 641-697.

الكالسيوم (Calcium)

الكالسيوم، الذي تساوي نسبته 3.6% من قشرة الأرض، هو خامس أكثر العناصر وفرة (الملحق ب−1). ومن صيغ الكالسيوم المعدنية الهامة حجر الجير $CaCO_3$ والدولوميت $CaMg(CO_3)_2$ إضافة إلى معدنيات سليكات ألمنيوم من قبيل الفِلِسبار (feldspar) أنورثيت (anorthite) والصلصال المعدني مونتموريلّنيت (montmorillonite). وتسبب عوامل الطقس انحلال بعض الحجر الجيري في الماء، والمعدنيات الأخرى بمعدل أقل. وتحدِّد قابلية انحلال معدن معين مع العوامل البيئية الأخرى، وخاصة تركيز أجناس الكربونات في الماء، التركيز النهائي للكالسيوم في التجمُّع المائي.

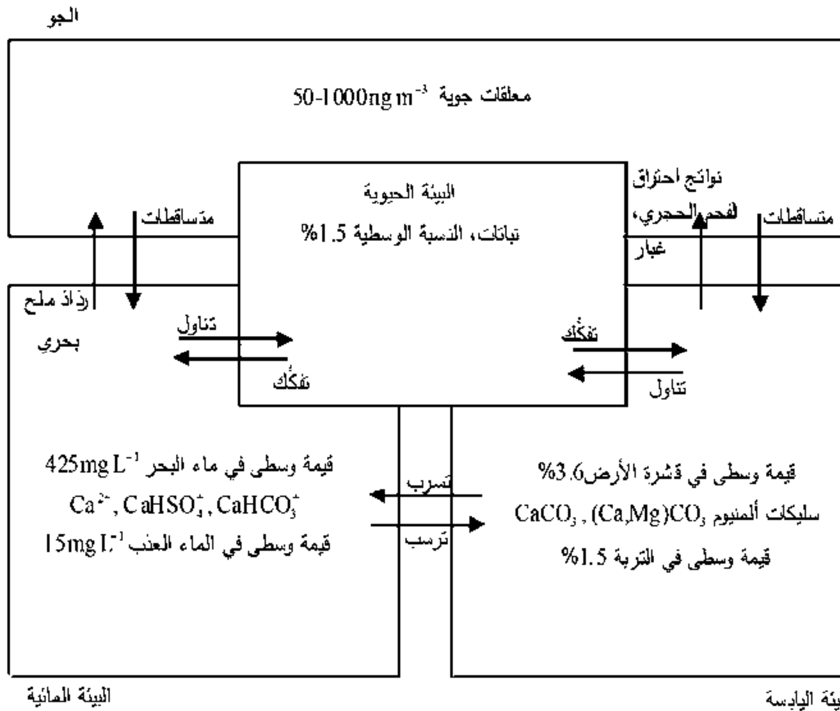
وبقطع النظر عن الصيغة المعدنية، يشترك الكالسيوم بحالة أكسدة عامة واحدة، هي 2+، ولذا لا يتأثَّر مباشرة بحالة إرجاع الماء وأكسدته. وهو معدن من النوع A، ويُعتبر سلوكه في البيئة المائية من مميزات تلك الفئة. لذا يقترن عادة ببيئة ربيطات أكسجين معطِية، أي إنه يستطيع، بالإضافة إلى تعقيده مع الأجناس المائية، تكوين معقَّدات مع أجناس من قبيل الفوسفات والكربونات والكبريتات حين وجودها. وفيما عدا حالة محاليل التربة، يوجد الفوسفات عادة بتراكيز منخفضة تجعل تفاعله مع الكالسيوم غير ذي شأن. وعندما تكون تراكيز الكربونات (أو كربونات الهدروجين عادة) والكبريتات ضمن مجال الـــ $mmol\,L^{-1}$، تكتسب معقَّداتها مع الكالسيوم بعض الأهمية.

وتبعاً لقيمة ثابت الاستقرار (الجدول 3.13)، يتفاعل الكالسيوم بدرجة صغيرة مع المادة الدُّبالية المنحلة. ويتضمن الربط ربما مجموعات وظيفية تحتوي على الأكسجين. وتبعاً لتركيز المادة الدُّبالية المنحلة في ماء عامل حموضته قريب من الطبيعي، يمكن لجزء صغير، لكنْ ملحوظ، من الكالسيوم أن يكون بصيغة معقَّدة. وفي ظروف حمضية إلى حد ما، تتنافس أيونات الهدروجين تنافساً شديداً على مواقع على المادة الدُّبالية، ويعود الكالسيوم إلى صيغة أيونية بسيطة. ويكوِّن الكالسيوم أيضاً معقَّدات ضعيفة مع الأيونات السالبة لبعض الحموض العضوية التي تُعتبر الأوكسالات والليمونات مثالين عليها. على سبيل المثال، في محلول يحتوي على $2.1\,mg\,L^{-1}\,Ca^{2+}$ و $2.3mg\,L^{-1}$ من الأوكسالات عند pH=6.5، تساوي نسبة الكالسيوم الموجودة بصيغة معقَّدة منحلة نحو 0.1%. حين

إجراء هذه الحسابات، استُعملت لثابتي الاستقرار K_{f1} و K_{f2} القيمتان 4.6×10^{1} و 1.1×10^{1}. وسوف تُنافس معادن أخرى موجودة في الماء الكالسيوم طبعاً على مواقع على ربيطة التعقيد.

ويحتوي معظم المواد المعدنية المعلَّقة والراسبة على الكالسيوم بنسب مئوية صغيرة. وتُعزِّز الظروف الحمضية تفكُّك الكالسيوم من هذه المواد الصلبة. لذا تزيد السيرورات الداخلية والخارجية التي تولِّد حموضاً، ومن أمثلتها المطر الحمضي والنترتة وغيرهما، من تركيز الكالسيوم في الماء. وهذا صحيح على وجه الخصوص حيثما يوجد الكالسيوم بصيغة معدنيات الكربونات. وفي التربة، يُعتبر الكالسيوم الأيون الرئيسي الذي يحتل مواقع المبادلة على المواد العضوية والمعدنية (انظر الفصل الثامن عشر). ويُزاح الكالسيوم القابل للمبادلة أيضاً بسهولة بحموضة الماء الذي يمر عبر التربة.

يُلخِّص الشكل 4.13 المكوِّنات الرئيسية لدورة الكالسيوم البيئية.



الشكل 4.13: المكوِّنات الرئيسية لدورة الكالسيوم البيئية.

النحاس (Copper)

النحاس عنصر هام اقتصادياً، وهو متوفِّر بمقادير ضئيلة جداً في قشرة الكرة الأرضية (التركيز الوسطي في الكرة الأرضية يساوي $63 \mu g\, g^{-1}$) (قد يكون من المفاجئ أن كثيراً من العناصر الشهيرة بسبب أهميتها الاقتصادية أقل وفرة عملياً في قشرة الأرض من عناصر أخرى أقل شهرة. قارن القيم في الملحق ب−1 للنحاس والسيريوم، على سبيل المثال). ويحتاج كل من النباتات والحيوانات إلى النحاس بوصفه مغذِّياً بمقادير ضئيلة جداً، لكن عندما تزداد تلك المقادير إلى ما فوق مستوى معين تصبح سامة. وتتضمن صيغه المعدنية النحاس الصافي، وعدداً من أجناس السليكات والأكاسيد، ومعدنيات كبريتيد نحاس وحديد ممزوجة من قبيل الشالكوبايريت $CuFeS_2$ chalcopyrite. أما حالة أكسدة النحاس الرئيسية في البيئة المائية فهي 2+. وثمة أجناس معروفة من النحاس الأحادي التكافؤ إلا أنها تتفكَّك لتكوين النحاس (0) والنحاس (II) في معظم الحالات. وأحد الاستثناءات في ماء البحر هو أن أجناس كلور النحاس (I) مستقرة في الظروف المُرجِعة.

ينتمي النحاس إلى المعادن الانتقالية، ولذا يتصف بمقدرة جيدة على تكوين معقَّدات مع ربيطات متنوعة، إلا أن الربيطات ذات ذرات الأكسجين المعطية هي المفضَّلة. وفي الماء الطبيعي العذب المتوازن مع الغلاف الجوي، يمثِّل معقَّد النحاس المائي الجنس الرئيسي عند قيم pH المنخفضة. وضمن مجال قيم pH المعتدلة، تصبح الصيغ المنزوعة البروتونات جزئياً هامة على غرار المعقَّد مع كربونات الهدروجين. وعند قيم pH العالية، يحصل مزيد من انتزاع البروتونات ويتكوَّن معقَّد يتضمَّن أيونَيْ كربونات (الجدول 2.13).

وعلى غرار ما يحصل مع المعادن الانتقالية ومعادن النوع B، يهيمن على كيمياء النحاس المائية تفاعله مع المادة العضوية. ففي خليج ساغيناو في بحيرة هورون، تبيَّن أن أكثر من 98% من النحاس موجود بصيغة معقَّدات مستقرة مع مادة عضوية[6].

[6] A. Bazzi, J. T. Lehman, and J. O. Nriagu, “Chemical Species of Dissolved Copper in Saginaw Bay, Lake Huron, with Square Wave Anodic Stripping Voltammetry,” *Journal of Great Lakes Research*, vol. 28, no. 3 (2002), pp. 466-478.

وفي كثير من الحالات، تتكوَّن تلك المعقَّدات من المعدن والمادة الدُّبالية المنحلة. ومن المحتمل أن نسبة صغيرة من النتروجين الموجود في هذه المادة العضوية تؤدي دوراً هاماً في الارتباط مع النحاس وتكوين أجناس مستقرة. وحينما تكون المادة الدُّبالية موجودة بصيغة منحلة في الماء، تعمل على زيادة قابلية النحاس للانحلال. وبالعكس، تعمل المادة الدُّبالية الجسَيْمية، أكانت معلقة أم راسبة، على إزالة النحاس المنحل من عمود الماء.

يُلخِّص الشكل 5.13 السمات الهامة لدورة النحاس في الكرة الأرضية.



الشكل 5.13: المكوِّنات الرئيسية لدورة النحاس البيئية.

الزئبق (Mercury)

دُرست كيمياء الزئبق البيئية باستفاضة، وعلى وجه الخصوص بسبب عدة حوادث تسمُّم أدت إلى علل مزمنة ووفيات. ولعل أشهر تلك الحوادث ما حصل في

ميناماتا، وهي قرية صيد سمك يابانية في أواسط القرن العشرين. فقد مات مئات الناس بسبب تناول سمك احتوى ما يصل إلى $100\,\mu g\,g^{-1}$ من الزئبق. وكان مصدر الزئبق فضلات محفِّز Hg^{2+} من مصنع كلور متعدد الفينيل كانت تصب في الخليج الواقع على المحيط.

يقل تركيز الزئبق في قشرة الأرض بثلاث مراتب كِبَر عن تركيز النحاس، ويساوي تركيزه الوسطي في الكرة الأرضية $89\,ng\,g^{-1}$. وحيثما وُجد في الطبيعة، يكون بصيغته العنصرية أو مركَّباً مع الكبريت. وأهم صيغه المعدنية هي السينَّبار cinnabar، وهي صيغة من كبريتيد الزئبق (II)، α-HgS. ويمكن أن يوجد في البيئة المائية ورواسبها على شكل جنس 0 أو +1 أو +2 تبعاً لظروف الإرجاع والأكسدة وغيرها من الظروف البيئية. وتمثِّل صيغ الزئبق (II) أهم الأجناس المائية حين توفُّر ظروف تهوية.

وتميل معقَّدات الزئبق المائية إلى التخلي عن بروتوناتها بسهولة. لذا، وحتى في ظروف الحموضة المعتدلة عند pH=4، يكون معقَّدا أحادي وثنائي الهدروكسي الصيغتين المهيمنتين إذا لم يكن ثمة عامل تعقيد آخر. والزئبق (II) هو معدن من النوع B، وإحدى نتائج ذلك ألفته القوية للكبريت المتجلية في في أكثر صيغه المعدنية شيوعا. وميله إلى تكوين معقَّدات مع ربيطات مخلبية قوي أيضاً، وهذا واضح في الشكل 3.1 حيث رأينا أن جنس الزئبق (II) الرئيسي هو $HgCl(aq)$ حتى لو تدنَّى تركيز أيونات الكلور في ماء البئر حتى $9.5\,\mu g\,mL^{-1}$. ويتصف الزئبق (II) بألفة شديدة للربيطات العضوية في الماء أيضاً. وفي ماء مسامات تربة الغابة الغنية بالمادة العضوية، يوجد كل الزئبق المنحل على شكل معقَّدات مع مادة عضوية قابلة للانحلال. وقد قُدِّرت ثوابت استقرار المعقَّد المكوَّن من نسبة 1:1 من الزئبق والمادة الدُّبالية بقيم تقع في المجال من 10^{18} حتى 10^{20}. ويمكن للروابط أن تتضمن مجموعات النتروجين والكبريت الموجودة بمقادير صغيرة في المادة الدُّبالية، إضافة إلى المجموعات الوظيفية التي تحتوي على الأكسجين والتي هي أكثر شيوعاً.

ويتصف الزئبق (II) بالمقدرة على تكوين رابط مع الكربون بصيغة زئبق الميثيل. وتحصل المَيْثَلة methylation في ظروف لاهوائية من خلال سيرورة وسيط من متعضيات مكروية تتضمن نقل مجموعة ميثيل من الميثيلكوبالامين

methylcobalamin، وهو مشتق من الفيتامين B_{12} ، إلى ذرة زئبق. يتطلب هذا التفاعل ظروفاً مُرجِعة لأن الميثيلكوبالامين يتكوَّن بفعل الجراثيم المولِّدة للميثان. في البيئة اللاهوائية، يحصل تفاعل تنافسي يُرجَع فيه الزئبق (II) إلى حالته المعدنية، أو يتفاعل في حالة وجود رواسب محتوية على الكبريتات مع الكبريتيد (المتكوِّن في أثناء الإرجاع) لتكوين مركَّب زئبق (II) شديد صعوبة الانحلال في الماء.

وتحصل سيرورة أخرى في الظروف الهوائية ضمن خلايا جرثومية حيث يرتبط الزئبق مع إنزيم، وتنتقل بعدئذ مجموعة ميثيل إلى الزئبق.

تنشط كلتا السيرورتين عند عامل الحموضة المنخفض نسبياً وتؤديان إلى تكوين زئبق (II) أحادي الميثيل CH_3Hg^+. ويكوِّن هذا الأيون معقَّدات بسهولة مع ربيطات متنوعة. على سبيل المثال، تتكوَّن مركَّبات من قبيل CH_3HgCl و $(CH_3Hg)_2S$ عالية استقرار تجاه انكسار الرابط $Hg-C$. إلا أن تفكُّكه الكيميائي والكيميائي الضوئي والحيوي يحصل في الواقع إلى حد ما.

ويحصل مزيد من المَيْثلة أيضاً لتكوين زئبق ثنائي الميثيل $(CH_3)_2Hg$. وهذا المركَّب المعتدل متطاير وشديد صعوبة الانحلال في الماء. وعندما يصبح في الجو، يتحلل ضوئياً ليعطي أيونات زئبق (II) تتساقط مع المطر.

ليست المَيْثلة البيئية مقتصرة على الزئبق. فقد شوهدت مشتقات ميثيلية للقصدير (IV) والرصاص (IV) في أماكن طبيعية غير ملوَّثة. وتتضمن الآلية ميْثلة مؤكسِدة لأيونات الرصاص (II) أو القصدير (II) بواسطة أيون ميثيل كربوني موجب. وهذه سيرورة مختلفة تماماً عن تلك الخاصة بالزئبق (II) حيث يحصل الانتقال بواسطة أيون ميثيل كربوني سالب من الميثيلكوبالامين.

المثال 4.13 **الزئبق في جسم الإنسان**

يُقدَّر عمر النصف لزئبق الميثيل في جسم الإنسان بنحو 100 يوم. افترض أن شخصاً وزنه 65 كيلو غراماً يأكل نصف كيلو غرام من سمك يحتوي على $0.5 \mu g\, g^{-1}$ من الزئبق ثلاث مرات في الأسبوع مدة طويلة. ما مقدار تركيز الزئبق الوسطي الثابت في

جسم الشخص؟ (لاحظ أن المقدار $0.5\,\mu g\,g^{-1}$ مُعرَّف على أنه التركيز الأعظمي المسموح به في السمك في كثير من التشريعات).

$$t_r = \frac{M_t}{r_i}$$

t_r هي مدة المكوث في الجسم، و M_t هي كتلة الزئبق الكلية، و r_i هو معدَّل تناول الزئبق.

$$t_r = 500\,g\,(fish) \times 0.5\,\mu g\,(mercury)\,g^{-1}\,(fish) \times 10^{-3}\,mg\,\mu g^{-1} \times 3/7\,day^{-1}$$

$$= 1.1 \times 10^{-1}\,mg\,(mercury)\,day^{-1}$$

$$100\,days = \frac{M_t}{1.1 \times 10^{-1}\,mg\,day^{-1}}$$

وفي الحالة الثابتة:

$$M_t = 100\,days \times 1.1 \times 10^{-1}\,mg\,day^{-1}$$

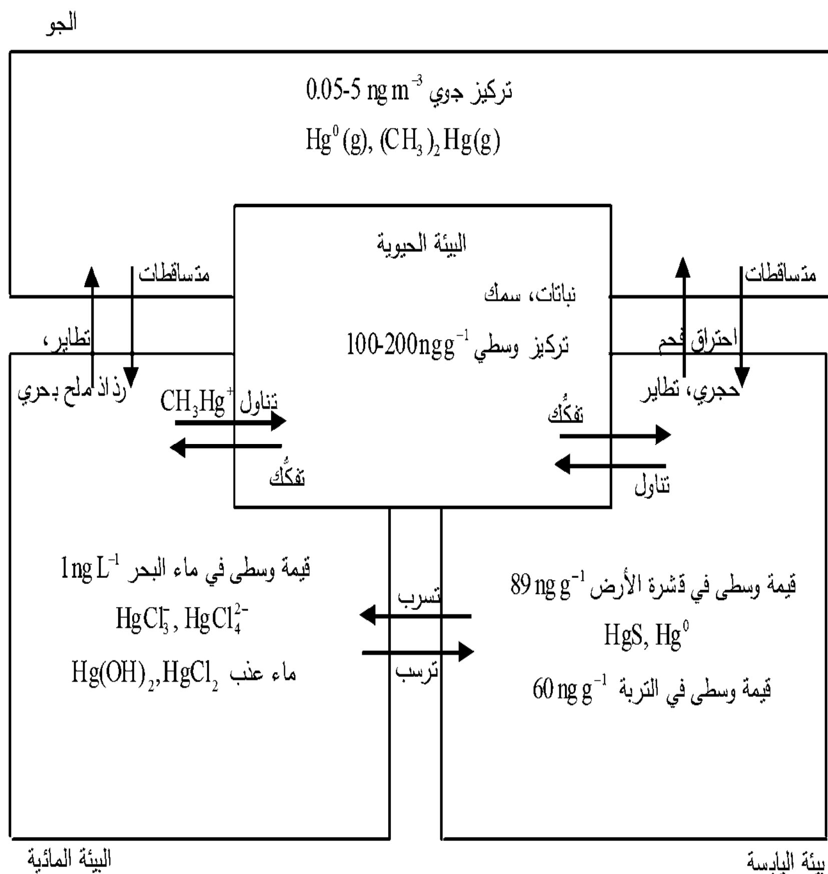
$$= 11\,mg$$

ويكون عندئذ التركيز الوسطي في الجسم:

$$11\,mg\,(mercury)/65\,kg\,(body) = 0.17\,mg\,kg^{-1}, \text{or } 0.17\,ppm$$

من المهم أن نلاحظ أن الزئبق المتراكم في الجسم ليس متجانس التوزُّع في أعضائه المختلفة. والزئبق الذي يتراكم في الدماغ هو الذي يؤدي إلى اضطرابات عصبية تقترن بأمراض من النوع الذي شوهد في ميناماتا.

يُري الشكل 6.13 السمات الرئيسية لدورة الزئبق في الكرة الأرضية. يتصف هذا العنصر بأنه فريد ضمن المعادن من حيث إن دورته البيئية تتضمن قسطاً هاماً من طوره الغازي.



الشكل 6.13: المكوّنات الرئيسية لدورة الزئبق البيئية.

الزئبق في حوض الأمازون (Mercury in the Amazon Basin)

منذ سبعينيات القرن العشرين، حينما اكتُشفت كميات كبيرة من الذهب في منطقة الأمازون البرازيلية، كانت ثمة "هجمة على الذهب" أتت بأناس أمِلوا بالثراء من اكتشاف الذهب والعثور عليه في تربة ورمال النهر. وانخرط في تلك العمليات نحو مليون شخص

تجمَّعوا في منطقة تساوي مساحتها نحو 170 ألف كيلو متر مربع، وجمعوا عدة مئات من أطنان الذهب سنوياً.

وكانت التقانة التي استعملوها بسيطة. تبدأ سيرورة شائعة لاستخراج الذهب بجمع رمل النهر وإخراجه، وبعد غربلته، تُمرَّر المادة عبر مصيدة من العوائق المائية المتتالية التي تعمل على ترسيب الجسيْمات الثقيلة. وفي طريقة أخرى، تُستخرج التربة والرواسب وتُسحق، ثم تُعرَّض إلى الفصل بقوة الطرد المركزية لتكوين مادة مركَّزة.

وتوضع المادة المركَّزة في براميل حيث تُمزج بالزئبق الذي يحلُّ الذهب. يُسمى محلول الذهب الزئبقي بعجينة الزئبق، وهي شديدة الكثافة وتُفصل عن الحاضنة المركَّزة بالتصويل. ويُزال الزئبق بعدئذ من العجينة بالشَّي في إنبيق مغلق جزئياً أو حتى في الهواء الطلق، وهذا ما يُؤدي إلى انبعاثات كثيفة للزئبق في الغلاف الجوي. ويمكن للذهب الناتج والمرسَل إلى الأسواق أن يحتوي على بقايا من الزئبق تصل حتى 5% من كتلته، ولذا غالباً ما تكون ثمة حاجة إلى حرق الزئبق ثانية في مواقع أخرى. وإذا لم يُجرَ الحرق بحذر، فإنه سوف يُطلق انبعاثات زئبقية في أجواء البلدات الصغيرة التي يتمركز فيها تجار الذهب. وقد قُدِّر أن أكثر من 100 طن من الزئبق تنبعث في الغلاف الجوي سنوياً نتيجة لعملية استخلاص الذهب وتنقيته.

ومع أن تراكيز الزئبق الجوية في العالم تقع عادة ضمن المجال $0.05\text{-}5\,\mathrm{ng\,m^{-3}}$، وُجِد أن مستوياته في مناطق التنقيب عن الذهب البرازيلية تصل حتى $20\text{-}500\,\mathrm{ng\,m^{-3}}$. وفي البلدات القريبة من دكاكين التجار، بلغت التراكيز الجوية $3\,\mu\mathrm{g\,m^{-3}}$، وقيست مستويات ضمن الدكاكين وصلت حتى $300\,\mu\mathrm{g\,m^{-3}}$. أما الحد الأعلى الذي توصي منظمة الصحة العالمية بعدم تجاوزه حفاظاً على الصحة العامة فيساوي $1\,\mu\mathrm{g\,m^{-3}}$.

يتأكسد الزئبق الجوي ليصبح الزئبق (II) بتفاعلات كيميائية ضوئية تتضمن الأوزون وبخار الماء. ويتساقط الزئبق (II) بصيغته المتأيِّنة مع المطر على الأرض أو الماء حيث يُشارك في تفاعلات أخرى. وفي مناطق أخرى من حوض الأمازون، بعيدة عن المناجم وحيث يكون التساقط من الجو هو مصدر الزئبق الوحيد، وُجِد أن تراكيزه في الرواسب مترابطة مع محتواها من المادة العضوية، وهذا ما يشير إلى ميل الزئبق إلى

تكوين معقَّدات مع ربيطات من مادة دُبالية. وتُشجِّع ظروف حوض الأمازون، المتمثِّلة بدرجة الحرارة العالية والنشاط الحيوي العالي والبيئة الحمضية قليلاً والوفرة الكبيرة للمادة العضوية، سيرورات الميْثلة. لذا توجد في تلك المناطق مركَّبات الميثيل.

ويعود مقدار إضافي من الزئبق، يساوي ربما نصف المقدار المنبعث إلى الجو، إلى النهر ضمن الرواسب. لكن هذا العنصر يتصف بحركية منخفضة، ولذا تكون تراكيزه في الرواسب بالقرب من منطقة التنقيب عالية. وقد تبيَّن أن مستويات الزئبق في رواسب الروافد الصغيرة لنهر ماديرا (وهو رافد رئيسي للأمازون ومركز التنقيب عن الذهب) تصل حتى $20\,\mu g\,g^{-1}$. وعلى المدى القصير، يتصف الزئبق بضعف التفاعل، ولذا يبقى بصيغته العنصرية مرئياً أحياناً في الرواسب المكشوفة في أثناء فصل الجفاف. وبالقرب من مناطق جمع الرمل من النهر نفسه، تكون تراكيزه أقل بمرتبة كِبَر، وبعد بضعة كيلو مترات على طول النهر ينخفض التركيز بمقدار عشر مرات أخرى. أما حركته الجانبية فتكون بدرجة رئيسية على شكل مادة معلَّقة، ومعظم الحركة على طول النهر تحصل ضمن "زَبَد الماء" في أثناء فصل الأمطار حينما يكون مقدار الجسَيْمات الصلبة المحمولة على الماء أعظمياً. ويكون معظم الزئبق مقترناً بمادة معلَّقة، وقد قيس التركيز الكلي للزئبق في الماء العكِر ووُجد أنه يصل حتى $13\,\mu g\,L^{-1}$. أما تركيز الزئبق المنحل فهو صغير. وفي الرواسب السطحية، تسبِّب الظروف السائدة أكسدة بطيئة للزئبق تؤدي إلى تكوين أجناس كلور الزئبق (II) القابلة للانحلال في الماء. ويتراكم بعض هذه الصيغ في النباتات النامية في المياه الغنية بالمغذِّيات. وحيثما احتوت الرواسب على وفرة من المادة العضوية، يمكن أن تحصل ميْثلة للزئبق لتعطي صيغاً تتناولها الأسماك الآكلة للحوم. وقد شوهدت مستويات مرتفعة من الزئبق في نباتات وأسماك الأنهار القريبة من مناطق التنقيب. ويُعتبر بعض تلك النباتات والأسماك مكوِّنات هامة من طعام الناس الذين يعيشون في تلك المنطقة.

النقطة الرئيسية 4.13 توضِّح تلك المعادن الثلاثة، التي ينتمي أولها إلى النوع A، والثاني إلى النوع الانتقالي، والثالث إلى النوع B، أنماط السلوك والاقتران المائية الخاصة بجميع المعادن ضمن الفئات الثلاث.

4.13 معقَّدات المعادن مع ربيطات ذات منشأ من صنع البشر

(Metal complexes of ligands of anthropogenic origin)

إضافة إلى الربيطات ذات المنشأ الطبيعي التي من قبيل الكبريتات والكلور وأيونات الحموض العضوية والمادة الدُّبالية، والتي توجد جميعاً في الماء في البيئات المختلفة، ثمة أيضاً مركَّبات تأتي من أنشطة صناعية وزراعية ومدنية وتشق طريقها إلى المياه السطحية والجوفية. ويستطيع بعض تلك المركَّبات تكوين معقَّدات مع المعادن. وحينما يتكوَّن مركَّب غير قابل للانحلال في الماء، تكون النتيجة إزالة المعدن من الطور المائي. وإذا كان المركَّب قابلاً للانحلال في الماء، تزداد حركية المعدن في البيئة. ثمة عدد من الحالات التي تمثِّل فيها قابلية الانحلال العالية، ومن ثَمَّ الحركية العالية، مصدراً كبيراً للقلق.

تتضمن مواد التعقيد التي تتحرَّر على شكل فضلات سائلة وتصب في التجمعات المائية ما يلي:

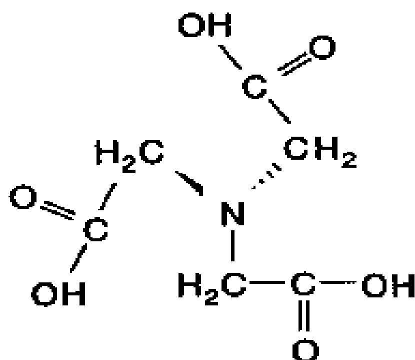
- الأمونيا التي تنتُج من تفكُّك الفضلات العضوية التي تحتوي على النتروجين.
- الكبريتيد والكبريتيت والكبريتات التي تطرحها مصانع الورق التي تستعمل غالباً مركَّبات قائمة على الكبريت بصفتها واحدة من مكوِّنات سيرورات تبييض العجينة الورقية.
- الفوسفات الذي يمثِّل أحد مكونات المنظفات، ولذا يوجد في مياه الصرف الصحي العمومي. تتصف هذه المادة بأنها جسَيْمية غالباً، وهي تأتي من مياه الري المتسربة في أماكن استعمال الأسمدة الفوسفاتية. ثمة وصف لدورة الفوسفات في الفصل التالي.
- السيانيد المستعمل في سيرورات صناعية متنوعة منها استخلاص الذهب من الفلزات المعدنية.
- حمض ثلاثي خل ثنائي أمين الإيثلين (ethylenediaminetetraacetic acid) الذي يُستعمل للتنظيف الصناعي في صناعات مواد التصوير والنسيج والورق، وفي المنظِّفات في بلدان منها ألمانيا.
- حمض ثلاثي الخل النتريلي (nitrilotriacetic acid NTA) وهو محسِّن منظفات يُستعمل بديلا للفوسفات في بعض البلدان، ومنها كندا وعدة دول في شمال أوروبا.

حمض ثلاثي الخل النتريلي في الماء

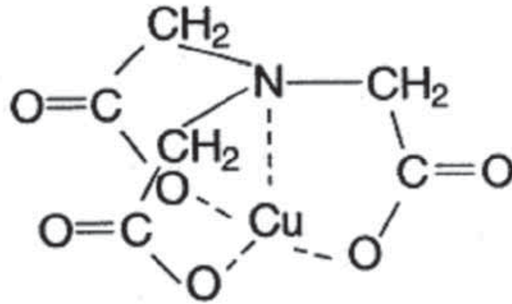
(Nitrilotriacetic acid in water)

يوفِّر سلوك حمض ثلاثي الخل النتريلي في الماء دراسة حالة لافتة لمفعول إدخال وسيلة تعقيد من صنع البشر في الماء الطبيعي. يوجد حمض ثلاثي الخل النتريلي في المنظفات، حيث يُسمح به، بتركيز كتلي يساوي نحو 15% كي يعمل رابطاً فعالاً للكالسيوم والأيونات الأخرى ذات الصلة بقساوة الماء. إن تنحية المعادن تُحسِّن أداء خافضات التوتر السطحي في المنظفات. ووفقاً لما سوف نراه لاحقاً، هذه هي نفس خاصية قابلية تكوين معقَّدات قوية مع المعادن، تلك الخاصية التي تجعل من حمض ثلاثي الخل النتريلي مكوِّناً ثميناً من مكوِّنات المنظفات، والتي تجعل منه أيضاً مشكلة محتملة حين وجوده في تجمُّعات المياه الطبيعية.

الصيغة التالية هي صيغة حمض ثلاثي الخل النتريلي (كتلتها المولية تساوي 191.8 دالتون)، ويتضح منها أن هذا الحمض هو حمض كربوكسيلي معطٍ لثلاث بروتونات triprotic، وثوابت تفكُّكه هي $\mathrm{p}K_{\mathrm{a1}} = 1.66$، و $\mathrm{p}K_{\mathrm{a2}} = 2.95$ و $\mathrm{p}K_{\mathrm{a3}} = 10.28$:



والتعقيد مع أيونات معدن هو تفاعل بسيط وحيد الخطوة ينتظم فيه مخْلَب حمض ثلاثي الخل النتريلي مع المعدن في تشكيلة رباعية السطوح تتضمن مجموعات الكربوكسيل الثلاث وذرة نتروجين. ويُري الشكل 7.13 معقَّد حمض ثلاثي الخل النتريلي مع النحاس. ويتضمن الجدول 4.13 ثوابت الاستقرار معبَّراً عنها بـــ $\log K_{\mathrm{f}}$ لمعقَّدات 1:1 لعدد من المعادن مع حمض ثلاثي الخلي النتريلي.



الشكل 7.13: المعقَّد الرباعي السطوح المكوَّن من حمض ثلاثي الخل النتريلي والنحاس.

الجدول 4.13 قيم $\log K_f$ لمعقَّدات 1:1 بين بعض المعادن وحمض ثلاثي الخل النتريلي(*)

$\log K_f$	أيون المعدن	$\log K_f$	أيون المعدن
7.46	Mn^{2+}	5.47	Mg^{2+}
12.94	Cu^{2+}	6.39	Ca^{2+}
10.66	Zn^{2+}	8.82	Fe^{2+}
11.34	Pb^{2+}	15.9	Fe^{3+}

(*) A. E. Martell, "The Influence of Natural and Synthetic Ligands on the Transport and Function of Metal Ions in the Environment," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 44, no. 1 (1975), p. 81.

ثمة قلق من أن يصب حمض ثلاثي الخل النتريلي، الموجود في مجاري مياه الصرف الصحي في المدن، في تجمُّعات مائية حيث يمكن أن يحسِّن من قابلية المعادن للانحلال في الماء، خاصة المعادن الانتقالية ومعادن النوع B التي يُعتبر وجودها في ماء الشرب غير مرغوب فيه. وقد أُثبت، حين إخضاع مياه الصرف الصحي إلى سيرورة معالجة حيوية من قبيل سيرورة الحَمأة المفعَّلة (activated sludge process) (الفصل السادس عشر)، أن مقداراً ملحوظاً من حمض ثلاثي الخل النتريلي يتفكَّك بهضمه من قبل

المتعضيات المكروية لتكوين ثاني أكسيد كربون وماء ونتروجين لاعضوي وكتلة خلوية. ويكون التفكُّك بطيئاً عندما تكون درجة الحرارة منخفضة. وعندما يحتوي ماء الفضلات على تراكيز عالية نسبياً من معادن من قبيل النحاس والنيكل والرصاص، تكوِّن تلك المعادن معقَّدات مستقرة مع حمض ثلاثي الخل النتريلي. ومقارنة بالربيطات الحرة، تتصف المعقَّدات المعدنية بالمقاومة العالية للتفكُّك بالمتعضيات الحيوية.

وقد وُجِد أن تراكيز حمض ثلاثي الخل النتريلي في الماء، الواقع مباشرة تحت تيار الفضلات، تصل حتى عدة مئات من المكرو غرام لليتر، خاصة في الطقس البارد حيث يكون التفكُّك الحيوي غير تام. في المثال 5.13 سوف نستقصي حالةً يكون فيها النحاس (II) منحلا في مياه الفضلات التي تحتوي على تركيز صغير متبقٍّ من حمض ثلاثي الخل النتريلي. وسوف نحدِّد الأجناس التي توجد فيها هاتان المادتان في الماء، لكنْ مع إهمال وجود عوامل تعقيد أو معادن أخرى.

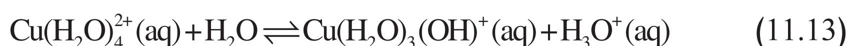
وبغية إجراء الحسابات، نستعمل تفاعلاً لتكوين المعقَّد نعبِّر فيه عن حمض ثلاثي خل النتريل ذي ثلاثة البروتونات بـــ H_3T :



$$Cu^{2+}(aq) + T^{3-}(aq) \rightarrow CuT^{-}(aq) \qquad \log K_f = 12.94 \qquad (10.13)$$

ومع أن هذا هو التفاعل المتوافق مع تعريف ثابت التكوين، فإن جزءاً فقط من كل من النحاس وحمض ثلاثي خل النتريل يوجد في الماء بالصيغ البسيطة المعطاة. ونستطيع حساب هذين الجزأين باستعمال طرائق ذكرناها سابقاً.

من الضروري أن نتذكر أن النحاس يوجد في المحاليل المائية، على غرار أي أيون معدني آخر، على شكل جنس مميَّه، وأنه يمكن أن يحصل انتزاع للبروتونات من الماء المتبلور. وفيما يخص النحاس في الماء، تقترن أول (وأهم) خطوة انتزاع للبروتونات بقيمة $pK_{a1} = 7.53$ (الجدول 1.13). وفيما يخص المعقَّد المائي الرباعي البلوَرة، من الممكن كتابة التفاعل بالشكل التالي:



$$Cu(H_2O)_4^{2+}(aq) + H_2O \rightleftharpoons Cu(H_2O)_3(OH)^{+}(aq) + H_3O^{+}(aq) \qquad (11.13)$$

ويمكن تبسيط الصيغة $Cu(H_2O)_4^{2+}$ بـ Cu^{2+}، والصيغة $Cu(H_2O)_3(OH)^+$ بـ $CuOH^+$.

تُحسب نسبة الجنس Cu^{2+} الموجود بكامل بروتوناته باستعمال الطريقة المذكورة في المقطع 1.10 من الفصل العاشر. وفي الحالة الراهنة، يتصف الحساب بأنه أشد بساطة لأنه يمكن اعتبار معقَّد النحاس المائي حمضاً يُعطي بروتوناً واحداً.

المثال 5.13 **مدى تعقيد النحاس وحمض ثلاثي الخل النتريلي في مياه الفضلات**

يساوي تركيز حمض ثلاثي خل النتريل الكلي في تيار ماء الفضلات $100\,\mu g\,L^{-1}$، أي ما يكافئ $5.2\times10^{-7}\,mol\,L^{-1}$. ويساوي تركيز النحاس الكلي في نفس الماء $2.0\,mg\,L^{-1}$، أي ما يكافئ $3.1\times10^{-5}\,mol\,L^{-1}$. ويساوي عامل حموضة الماء $pH=7.5$.

$$\alpha_{Cu^{2+}} = \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{2+}]+[CuOH^+]} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]+K_{a1}} = 0.52$$

ويوجد حمض ثلاثي الخل النتريلي بأربع صيغ ممكنة ذات أربع درجات من انعدام البروتونات. وتُحسب نسبة الصيغة T^{3-} وفق ما يلي:

$$\alpha_{T^{3-}} = \frac{T^{3-}}{H_3T+H_2T^- + HT^{2-} + T^{3-}}$$

$$= \frac{K_1K_2K_3}{[H_3O^+]^3+K_1[H_3O^+]^2+K_1K_2[H_3O^+]+K_1K_2K_3} \qquad (12.13)$$

$$=1.66\times10^{-3}$$

ثم يمكن كتابة عبارة K_f (للعلاقة 10.13) بالصيغة التالية:

$$K_f = \frac{[CuT^-]}{[Cu^{2+}][T^{3-}]} = \frac{[CuT^-]}{[Cu_u]\alpha_{Cu^{2+}}[NTA_u]\alpha_{T^{3-}}} \qquad (13.13)$$

$[Cu_u]$ هو التركيز المولي للنحاس غير المعقَّد، و $[NTA_u]$ هو التركيز المولي لحمص ثلاثي الخل النتريلي.

وينطبق ثابت الاستقرار الظرفي في ظروف محلول معينة ويُعرَّف بـــ:

$$K_f' = \frac{[CuT^-]}{[Cu_u][NTA_u]} = K_{f\alpha_{Cu^{2+}}\alpha_{T^{3-}}} \qquad (14.13)$$

وفي الحالة الراهنة التي يساوي فيها عامل الحموضة 7.5:

$$K_f = 10^{12.94} = 8.7\times10^{12}$$

$$K_f' = 8.7\times10^{12}\times0.52\times1.66\times10^{-3} = 7.5\times10^{9}$$

ونظراً إلى أن مقدار النحاس في هذا المثال يساوي 60 مِثْلا من مقدار حمض ثلاثي الخل النتريلي، فإن معظمه يبقى بصيغة غير معقَّدة، أي إن $[Cu_u]=C_{Cu}$. لذا فإن نسبة النحاس المعقَّد مع حمض ثلاثي الخل النتريلي إلى الحمض غير المعقَّد تساوي:

$$\frac{[CuT^-]}{[NTA_u]} = K_f' \times C_{cu} = 7.5\times10^{9}\times3.1\times10^{-5} = 2.4\times10^{5}$$

تدل النسبة الكبيرة لحمض ثلاثي الخل النتريلي المعقَّد مع النحاس (CuT^-) إلى الحمض غير المعقَّد (NTA_u) على أن كل الحمض أصبح في صيغة ارتباط بالمعدن. تتصف هذه الصيغ بالاستقرار تجاه حصول مزيد من التفكُّك الحيوي، ولذا تحتفظ بالمعدن في المحلول، وهذا أحد مصادر القلق من انتشار عامل تطرية الماء هذا في البيئة.

5.13 المادة المعلَّقة في البيئة المائية وارتباط المعادن

(Suspended matter in the hydrosphere-metal associations)

تعرَّضنا في هذا الفصل حتى الآن إلى أيونات المعادن حينما تكون موجودة بصيغ منحلة فقط. وتتصف المياه الجوفية، المرشَّحة بواسطة طبقات متتالية من مواد التربة النفوذة، بأنها تكون صافية عادة، وهذا ما يدل على أن المعادن الموجودة فيها منحلة في الواقع. إلا أن ثمة حالات في أجزاء أخرى من البيئة المائية توجد فيها نسبة ملحوظة من المعادن على شكل مادة جسَيْمية معلقة. يمكنك تصوير نهر سريع الجريان يحمل كمية وفيرة من الرسوبيات التي تعطيه مظهراً عكِراً كذاك الذي يظهر به الأمازون الأبيض المذكور آنفاً والنيل الأبيض في شمال شرق أفريقيا، على سبيل المثال. هناك، يكون جزء من المعدن الموجود في الماء بصيغة جنس منحل، ويكون جزء آخر على شكل مادة معلَّقة. إن مسألة ما هو منحل وما هو معلَّق هي مسألة معقدة وسوف نناقشها في الفصل الرابع عشر. والتمييز بين الحالتين غالباً ما يقوم على إجراءات مخبرية يُجرى فيها ترشيح بواسطة غشاء مسامي، قطر المسام فيه يساوي 0.45 مكرون، لفصل الجسَيْمات.

تتألف المادة المعلَّقة من معادن التربة الشائعة ومواد عضوية، وخاصة تلك الجسَيْمات الناعمة (ذات المقاس الصلصالي). وتتضمن العناصر الموجودة في هذه البنى العضوية واللاعضوية تراكيز عالية نسبياً من المعادن القلوية ومعادن الأرض القلوية والألمنيوم والحديد، مع مقادير صغيرة من المعادن الأخرى تبعاً لنوع المادة. لذا تحمل الرسوبيات نسبة ملحوظة من العناصر الإنشائية الرئيسية بصيغة معلَّقة مقارنة بتلك المنحلة في الماء. من ناحية أخرى، قد لا يكون بعض العناصر ذات الأهمية البيئية، وخاصة تلك التي توجد عادة بمقادير ضئيلة، موجودة بمقادير ملحوظة في البنى المعدنية الأصلية للرسوبيات المعلَّقة، لكنها تقترن بالرسوبيات على شكل أجناس ممتزة على سطوح الجسَيْمات الدقيقة.

تتصف نسبة الأيونات الموجبة المعلَّقة إلى المنحلة في ماء النهر بأنها شديدة التغيُّر، وغالباً ما تقع قيمها ضمن مجال يمتد من أقل من 0.1 إلى أكبر كثيراً من الواحد. فمثلاً، يتضمن الجدول 5.13 التراكيز الوسطى لأربعة معادن بالصيغتين المنحلة والجسَيْمية في نهرين في جنوب شرق مقاطعة كيوبك بكندا.

الجدول 5.13 تراكيز ونسب الصيغ الجسَيْمية (ج) والمنحلة (م) للكادميوم والنحاس والرصاص والزنك في نهرَيْ ياماسكا وسانت فرانسوا[*]

	التركيز $\mu g\,L^{-1}$					
	نهر ياماسكا			نهر سانت فرانسوا		
	ج	م	نسبة ج\م	ج	م	نسبة ج\م
كادميوم	0.4	0.1 >	4 <	0.14	0.2 >	0.7
نحاس	0.9	1.0	0.9	4.1	4.6	0.9
رصاص	1.5	1.5	1	3.8	1 >	4 <
زنك	4.2	3.2	1.3	12.2	6.7	1.8

(*) P. G. C. Campbell, A. Tessier, and M. Bisson, "Anthropogenic Influences on the Speciation and Fluvial Transport of Trace Metals," paper presented at: Management and Control of Heavy Metals in the Environment: Proceedings of an International Conference, London, September 1979, C.E.P. Consultants, Edinburgh, 1979.

تُعتبر المادة الرسوبية المعلَّقة ذات الأصول المختلفة أقل تَيْحاً للتناول من قبل المتعضيات مقارنةً بالصيغة المنحلة لنفس العنصر. لكن مع أن هذا صحيح عموماً، فإن الصورة الفعلية لكونها متاحة أكثر تعقيداً في كثير من الحالات. فأولاً، تكون العناصر الممتزة سطحياً أكثر تَيْحاً من العناصر المستقلة بنيوياً. على سبيل المثال، عندما يصب نهر تحمل مياهه رسوبيات في المصب البحري، تحل أيونات الصوديوم محل نسبة كبيرة من الأيونات الممتزة من خلال تفاعل مبادلة أيونات، وتصبح الأيونات الممتزة جزءاً من المحلول. كذلك يمكن للعناصر المقترنة بجسَيْمات أكسيد (أو هدروكسي) الحديد أو المنغنيز أن تعود إلى الحركة إذا ذهبت الجسَيْمات نفسها إلى المحلول نتيجة لتفكُّك إرجاعي من قبيل ذاك الذي ناقشناه في الفصل العاشر. من ناحية أخرى، يمكن للمادة العضوية المعلَّقة أن تتفكَّك إلى جزيئات صغيرة قابلة للانحلال في الماء في ظروف الأكسدة، وهذا ما يؤدي أيضاً إلى تحرير صيغ قابلة للانحلال من المعادن المعقَّدة.

ويمكن أيضاً لبعض المتعضيات أن تتناول معادن مرتبطة بغرويات مباشرة من المادة المعلَّقة. وأكثر أمثلة ذلك جلاء هي آكلات المعلَّقات، ومنها سمك الصدف وبلح البحر في التجمُّعات المائية، وديدان الأرض في التربة. ومن اللافت أن إفرازات هذه

المتعضيات يمكن أن تحتوي على كثير من صيغ العناصر القابلة للانحلال في الماء، مُسهِمة بذلك في تغيير الدورة الحيوية الكيميائية الأرضية بمقدار ضئيل، لكن ملحوظ، محلياً.

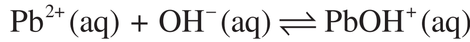
النقطة الرئيسية 5.13 تعتمد الصيغ التي توجد بها المعادن في الماء على طبيعة المعدن نفسه وعلى جميع المكوِّنات الأخرى الموجودة في البيئة المائية التي يوجد فيها المعدن، ومنها مكوِّنات طبيعية أو ناجمة عن أنشطة بشرية، ومواد منحلة وأخرى معلَّقة. وتمثِّل أجناس العنصر الناتجة عاملاً رئيسياً في تحديد توفُّره للتناول الحيوي.

مراجع للاستزادة (Additional Reading)

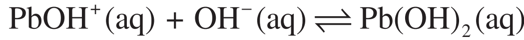
1. Bodek, I. [et al.] (eds.). *Environmental Inorganic Chemistry: Properties, Processes and Estimation Methods*. New York: Pergamon Press, 1988. (Setac Special Publication)
2. Wright, D. A. and P. Welbourn. *Environmental Toxicology*. Cambridge, MA: Cambridge University Press, 2001. (Environmental Chemistry Series; no. 11)

مسائل (Problems)

1. ارسم توزُّع (α بدلالة pH) لمعقَّد زنك مائي وأول أربعة أجناس منزوعة البروتونات من ذلك المعقَّد. قيم الــ pK_a هي: $pK_{a1} = 9.2$ و $pK_{a2} = 7.9$ و $pK_{a3} = 11.3$ و $pK_{a4} = 12.3$. لاحظ السمة غير المعتادة المتمثِّلة في كون pK_{a2} أصغر من pK_{a1}. علِّق على كيفية تأثير ذلك في التوزُّع.
2. ثابتا تكوين المعقَّدين $Pb(OH)^+(aq)$ و $Pb(OH)_2(aq)$ من $Pb^{2+}(aq)$ هما 2.0×10^6 و 4.0×10^4. ويمكن كتابة التفاعلين بالصيغتين البسيطتين التاليتين:



$$Pb^{2+}(aq) + OH^{-}(aq) \rightleftharpoons PbOH^{+}(aq)$$



$$PbOH^{+}(aq) + OH^{-}(aq) \rightleftharpoons Pb(OH)_2(aq)$$

احسب قيمتي pK_{a1} و pK_{a2} اللازمتين لانتزاع البروتونات من المعقَّد المائي للرصاص (II)، وحدِّد التركيز النسبي لأكثر جنسين أهمية عند $pH = 7.0$.

3. من دون حساب، ارسم مخطط توزُّع (α بدلالة pH) لحمض ثلاثي الخل النتريلي غير المعقَّد في الماء مغطيا كامل مجال عامل الحموضة pH من 0 حتى 14. ما هي أهم الأجناس التي سوف تكون في ماء عامل حموضته قريب من المعتدل؟

4. راجع الجدول 4.13 الذي يحتوي بيانات عن استقرار معقَّدات مكوَّنة من معادن مختلفة وحمض ثلاثي خل النتريل، وعلِّق على القيم النسبية الموجودة في الجدول بدلالة التصنيف البيئي للمعادن. تنبَّأ بقيم pK_f للنيكل (II) والزئبق (II) وفقاً للتصنيف.

5. حدِّد نسبة الحمض الحنطي المرتبط بالكالسيوم في ماء بحيرة يحتوي على $0.9\,mmol\,L^{-1}$ كالسيوم و $12\,\mu g\,L^{-1}$ من الحمض الحنطي. افترض أن الكالسيوم هو المعدن الوحيد الموجود بتركيز ملحوظ. يساوي عامل حموضة الماء 5.0.

6. خُذ البنية الإلكترونية للكادميوم (II) وحدِّد المجموعة (نوع A، أو انتقالي، أو نوع B) التي يجب أن يوضع فيها. وتنبَّأ بصيغ هذا العنصر اللاعضوية الرئيسية التي توجد في ماء عذب وماء البحر، ضمن ظروف مؤكسِدة ومُرجِعة.

7. تُستعمل الأراضي المغمورة بالماء، الطبيعية والصنعية، عادة أحواضاً لتجميع مياه العواصف ومياه أمطار المدن الفائضة. وتتصف رواسب هذه الأحواض بالمقدرة على استخلاص المعادن المنحلة في الماء والاحتفاظ بها في أثناء جريانه عبر الحوض. استعمل المعلومات الواردة في هذا الفصل وغيره عن الرصاص والكادميوم والزنك للتنبُّؤ بألفة كل من هذه المعادن لأجزاء الكربونات وأكسيد الحديد والمادة العضوية الموجودة في المادة المعلَّقة والمترسبة في الحوض.

الفصل الرابع عشر

الكيمياء البيئية للغرويات وسطوحها

(Environmental Chemistry of Colloids and Surfaces)

المواضيع المشمولة

طبيعة الغرويات البيئية ودورها في إزالة المواد المنحلة من المحلول

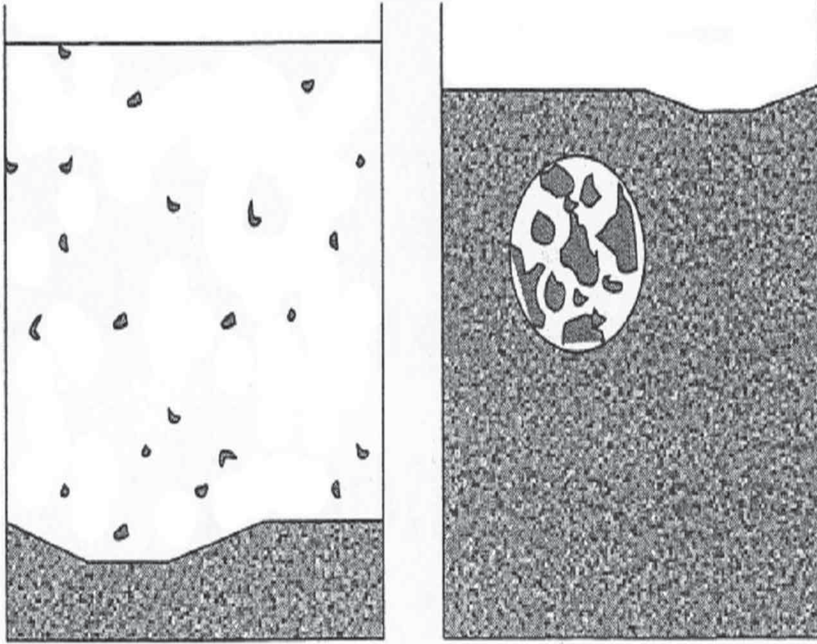
- مقاسات الغرويات ومساحات سطوحها
- أصل وطبيعة الشحنات السطحية
- وصف كمي لسيرورات الامتصاز sorption
- طبيعة غرويات التربة والرسوبيات
- معدنيات الصلصال

أشرنا في مناسبات عدة في هذا الكتاب إلى أنه ليس من السهل قصْر مناقشات سيرورات محددة على أجزاء معينة من البيئة. والعلاقة بين التربة والماء مثال جيد يوضِّح هذه الصعوبة. تحدِّد سيرورات التربة قابلية انحلال المعادن في ماء مساماتها،

وهذا يؤثِّر من خلال التسرب في تركيب البحيرات والأنهار. ويمكن أن تكون ثمة للجو علاقة بذلك أيضاً. فثمة صلة وثيقة بين مستويات ثنائي أكسيد الكربون الجوي وتراكيز أجناس الكربونات في الماء. وتُسهم معدنيات التربة ومادتها العضوية أيضاً في علاقات الكربونات المعقَّدة.

وفي هذا الفصل، الصلة فيما بين البيئة المائية واليابسة جلية وواضحة تماماً. وموضوع الفصل يدور حول سلوك الطور الصلب، وعلى وجه الخصوص المادة الصلبة الدقيقة الحُبَيْبات، حين التماس مع الماء. وتُعتبر المبادئ التي سوف نناقشها على درجة من الأهمية من حيث علاقتها بالرذاذات الصلبة والرسوبيات الموجودة في التجمُّعات المائية (الشكل 1.14–أ). وهي هامة أيضا لفهم العلاقة بين التربة وماء المسامات (الشكل 1.14–ب).

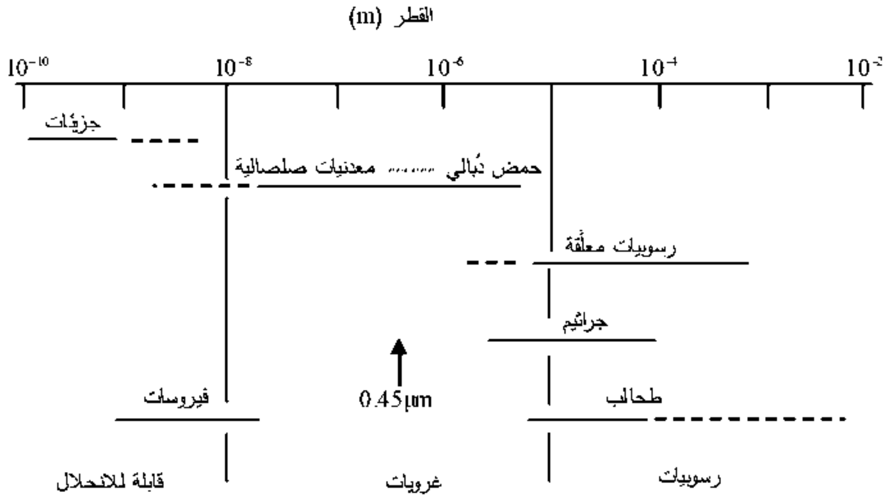
خُذ الحالة التالية. ثمة حاجة إلى قياس تركيز الفوسفور في تجمُّع مائي، وليكن حوضاً أو بحيرة. فتؤخذ منه عينة أو عينات كثيرة متشابهة باستعمال إجراء ملائم لأخذ العينات. ثم يُجرى في المخبر تحليل للفوسفور. ثمة عدة طرائق مُمَقيَسة راسخة لتحليل الفوسفور ويمكن تطبيقها في أي مخبر يحتوي على تجهيزات التحليل الضرورية. ومع أن قياس تركيز الفوسفور يمكن أن يبدو عملية بسيطة، إلا أنه ينطوي على تعقيدات هائلة. وأحد أهم تلك التعقيدات مسألة الصيغة الفوسفورية التي يجب تحرِّيها في الماء. فمن ناحية أولى، ثمة أجناس، هي على الأغلب صيغ لفوسفات لاعضوية ومركَّبات فوسفور عضوية، على شكل مكوِّنات منحلة حتماً في المنظومة المائية. ومن ناحية أخرى، ثمة مادة رسوبية عضوية ولاعضوية معلَّقة مؤقتاً في الماء، تكون موجودة في وقت أخذ العينات، وتحتوي أيضاً على الفوسفور بصيغ مختلفة. ويقع ما بين تلك المواد الجلية الانحلال وتلك غير المنحلة طيف واسع من المواد ذات الكثافات ومقاسات الجسَيْمات المختلفة. وحينئذ يقتضي السؤال الخاص بتحليل تركيز الفوسفور في عينة الماء قرارا ًبخصوص مجالات المقاسات التي يجب اعتبارها "فوسفوراً في الماء".



الشكل 1.14: تفاعل غرويات بيئية مع الماء: (أ) في منظومة رسوبيات وماء جسَيْماتها معلَّقة في عمود الماء أو مترسبة في القعر، و(ب) في منظومة تربة وماء مكوَّنة من حاضنة من التربة يتخلل الماء بعض أو جميع مساماتها.

هذا هو نمط السؤال الذي سوف نتعامل معه في الفصل الحالي. وعموماً فإن موضوع الفصل هو الكيمياء الخاصة بالحد الفاصل بين الطورين المنحل والصلب في المنظومات البيئية.

يبيِّن الشكل 2.14 توزُّع مجالات مقاسات بعض مكوِّنات المنظومات المائية الطبيعية. ويتضمن الشكل أيضاً تصنيفاً اعتباطياً، لكنْ معقولاً، للصيغ المنحلة والغروية والمترسبة يقوم على أقطار الجسَيْمات. في هذا التصنيف، يمتد مجال أقطار الجسَيْمات الغروية (الغَرَوانات colloids) المقاس من 10 نانو متر حتى 10 مكرو متر.



الشكل 2.14: تصنيفات مقاسات المواد الموجودة في البيئة المائية.

فيما يخص مشكلة تحليل الفوسفور، ثمة سؤالان على صلة ببعضهما البعض يتعلقان بالمقاسات المذكورة في الشكل. وأحدهما هو مسألة التجربة العملية من حيث فصل مجال المقاسات المرغوب فيها. لقد وفَّرت التطورات الأخيرة في تقانات الطرد المركزي والترشيح خيارات متنوعة في هذا المجال، إلا أنه فيما يخص كثيراً من سيرورات التحليل اليومية، ثمة إجماع على أن الترشيح، عبر مرشح ذي مسامات تساوي أقطارها 0.45 مكرون، يوفِّر تقسيماً ملائماً بين مقاسات الجسَيْمات القابلة للانحلال وغير القابلة للانحلال (وفق للشكل 2.14، القيمة 0.45 مكرون قريبة من مركز منطقة الغرويات). وبغية إجراء دراسات أكثر تفصيلاً، يمكن لتقسيمات أخرى أن تكون أكثر ملاءمة.

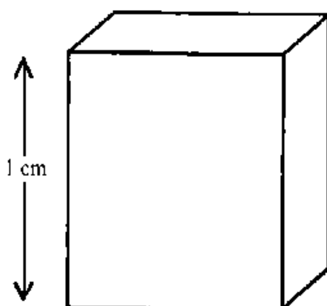
ويثير السؤال الآخر قضية الأهمية البيئية لفصل المقاسات هذا المحدَّد تجريبياً. بالعودة ثانية إلى مثال الفوسفور، نُجيب عن السؤال بالتدقيق أولاً في الغرض من تحديد تركيز الفوسفور في التجمُّع المائي. ربما كان أرجح الأسباب أن هذا العنصر هو واحد من المغذِّيات الرئيسية التي تدعم نمو الطحالب والنباتات المائية من خلال التسميد الذي يجعل النمو كثيفاً. ومن بين المغذِّيات الرئيسية، يُعتبر الفوسفور غالباً العامل المحدِّد لمعدَّل التسميد. ومن بين أجناس الفوسفور، يُعدُّ الأورثوفوسفات (PO_4^{3-} وصيغه المنزوعة البروتونات) مصدر التغذية الرئيسي بهذا العنصر. لكن على المدى الطويل الأجل، يمكن

لأجناس أخرى تحتوي على الفوسفور أن تعطي أورثوفوسفات أيضاً للمتعضيات النامية. ويمكن لهذه الفئة أن تضم كتلة حيوية ميتة سهلة التفكُّك ومادة لاعضوية غروية المقاس تُتيح الفوسفور الممتز على سطحها. أما ما يمكن أن يكون أقل توفُّراً بكثير لنمو النباتات أو الطحالب فهو الفوسفور الموجود بوصفه مكوِّناً بنيوياً لمعدنيات رئيسية من قبيل الأبتايت apatite المعدني $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$ الذي يتصف بالصعوبة الشديدة للانحلال في الماء. وثمة على الأقل مكوِّنات تحتوي على فوسفور متاح حيوياً، تظهر في جزء المواد القابلة للانحلال والغروية المقاس ويمكن أن تمر عبر مرشح الــ 0.45 مكرون. أما معظم الفوسفور البنيوي فيوجد عادة في الجزء المتبقي من الجسَيْمات المعلقة الكبيرة المقاس. لذا فإن الترشيح القائم على التجربة عبر مرشح 0.45 مكرون يوفِّر فصلاً تقريبياً، لكنْ بعيداً عن أن يكون أمثلياً، للصيغ المتاحة للتناول الحيوي عن تلك المقاوِمة له.

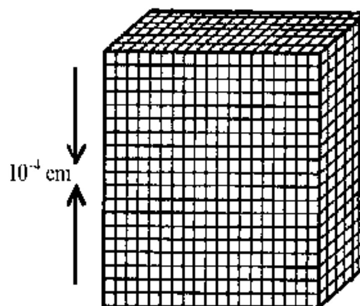
يُعدُّ مثال الفوسفور تعبيراً جيداً عن الحاجة إلى معرفة المزيد عن صيغ هذا العنصر أو أي عنصر آخر ذي صلة بمادة صلبة معلَّقة في البيئة المائية. ونظراً إلى أن مقاسات كثير من المادة المعلَّقة تقع ضمن مجال مقاسات الغرويات، سوف نركِّز الاهتمام في كيمياء الغرويات الطبيعية التكوين.

مساحة السطح النوعية (Specific surface area)

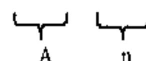
من الخواص المميِّزة للجسَيْمات الصغيرة جداً مساحة سطوحها النوعية الكبيرة جداً التي يُعبَّر عنها عادة باستعمال الوحدات $m^2\,g^{-1}$. يوضِّح الشكل 3.14 سبب كِبَر مساحات سطوح الجسَيْمات الصغيرة جداً. تساوي مساحة السطح الكلية، لمكعب طول ضلعه يساوي 1cm، $6\,cm^2$. لكن إذا جُزِّئ ذلك المكعَّب إلى مليون مكعب طول ضلع كل منها يساوي $1\mu m$، أصبحت مساحة السطح الكلية لنفس المقدار من المادة $6\,m^2$. أي إنها تزداد بمقدار يساوي 10^4 مرة. صحيحٌ أن الحساب يقوم على مثال بسيط ومصطنع، إلا أنه يُعطي قيماً تقترب من القيم الدنيا لمساحات السطوح النوعية لبعض الغرويات الطبيعية. تذكَّر أن الغروانات تأخذ أشكالاً هندسية شديدة البعد عن الانتظام، وهذا ما يزيد من مساحات سطوحها النوعية.



افترض مكعباً طول ضلعه يساوي 1 cm وكثافته تساوي $1\,g\,mL^{-1}$. تساوي مساحة سطحه $6\times 1\,cm^2 = 6\,cm^2$. وتساوي مساحة سطحه النوعية $6\,cm^2\,g^{-1} = 6\times 10^{-4}\,m^2\,g^{-1}$.



افترض تجزئة المكعب إلى مكعبات أصغر طول ضلع الواحد منها $1\,\mu m = 10^{-4}\,cm$ وكثافته تساوي $1\,g\,mL^{-1}$. مساحة السطح الكلية تساوي: $6\times(10^{-4})^2\times(10^4)^3$.



مساحة السطح النوعية تساوي $6\,m^2\,g^{-1}$.

الشكل 3.14: مساحة السطح النوعية لمكعبات غروية المقاس. القيم الشائعة لمواد طبيعية: الكاولينيت $5\text{-}20\,m^2\,g^{-1}$ ؛ **مونتموريلّنايت** $700\text{-}800\,m^2\,g^{-1}$ ؛ **حمض الدُّبال والحمض الحنطي** $700\text{-}10000\,m^2\,g^{-1}$.

النقطة الرئيسية 1.14 يتألف مجال مواد ذات المقاسات الغروية في البيئة المائية من مواد تقع فيما بين المواد القابلة للانحلال والمواد الرسوبية. وهي تتضمن معدنيات ومواد عضوية متنوعة، والخاصة الجوهرية لها هي مساحة السطح النوعية الكبيرة جداً.

1.14 خواص سطوح المواد الغروية

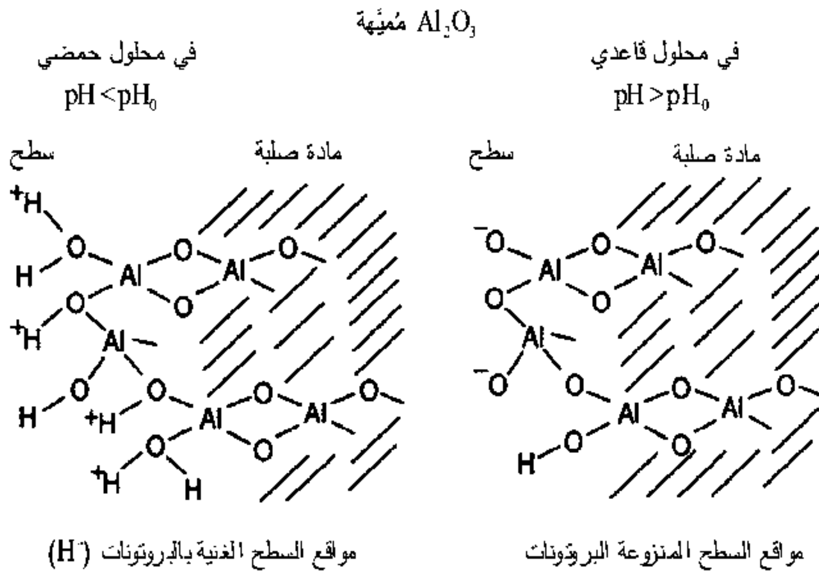
(Surface properties of colloidal materials)

الشحنة السطحية **(Surface charge)**

نتيجة لمساحات سطوح الغروانات الكبيرة جداً، تُبدي خواص فريدة تعتمد على الطبيعة الكيميائية للمادة الغروية. ومن خواصها الشائعة والهامة بيئياً أن سطوحها تستطيع

امتزاز جزيئات أو أيونات من المحلول الذي يحيط بها. ويعمل الامتزاز بعدئذ مؤقتاً (إن كان عكوساً) أو على نحو دائم (إن كان غير عكوس) على إزالة تلك الأجناس من المحلول. وفي البحيرات والتجمّعات المائية الأخرى، يؤدي الامتزاز إلى نقص في تركيز الجنس القابل للانحلال في الماء، أما في الماء الذي يتسرَّب عبر مسامات التربة، فيُخمِّد الامتزاز على السطح الصلب حركة الماد المنحلة.

ثمة عدة أنواع من ظاهرة الامتزاز، ويحصل أحدها بسبب الانجذاب الكهرساكن إلى سطح مشحون. فكثير من الغروانات البيئية الشائعة، ومن أمثلتها جسَيْمات المعدنيات الصلصالية، يحمل شحنة سطحية سالبة ذات قيمة ثابتة نسبياً. أما في حالة المواد الصلبة الأخرى، فلا تكون الشحنة ثابتة، بل تعتمد على خواص المحلول المحيط بها. وتمثِّل أكاسيد المعادن، ومنها أكاسيد الحديد والألمنيوم، فئة هامة من المواد الصلبة البيئية التي توجد في التربة والرواسب. وهي مثال جيد للمواد المتغيرة الشحنة. ويعتمد كون سطوحها غنية بالبروتونات، أي موجبة الشحنة، أو منزوعة البروتونات، أي سالبة الشحنة، على عامل حموضة ماء المحلول. وهذا مبيَّن في الشكل 4.14.

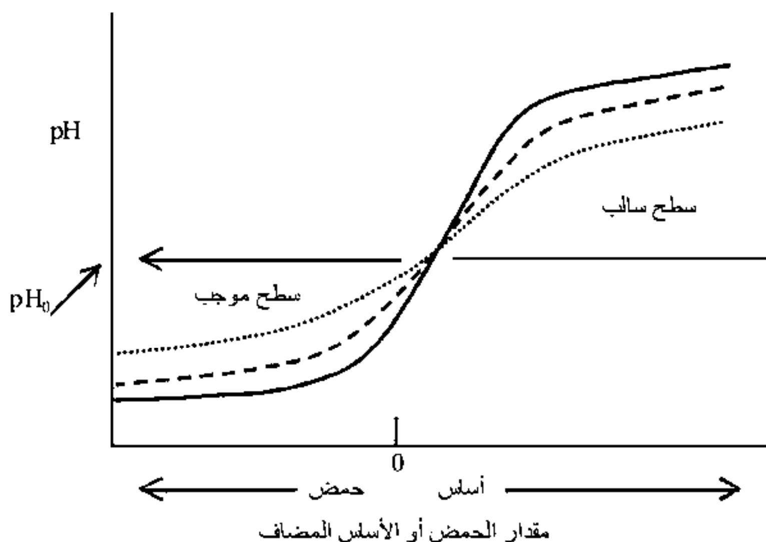


الشكل 4.14: شحنة سطح ألومينا مُميَّهة في بيئتين مائيتين مختلفتي عامل الحموضة.

وتتصف المواد الدُّبالية أيضاً بسطوح ذات شحنات متغيرة من حيث إن نزع بروتونات مجموعة الكربوكسيل يؤدي إلى شحنة سالبة (وهي حالة شائعة)، في حين أن تزويد المجموعات الأمينية بالبروتونات (أقل احتمالاً) يولِّد شحنة موجبة. وتمثِّل حالة التوازن فيما بين إضافة البروتونات ونزعها خاصة فريدة لكل مادة، لا من حيث تركيبها الكيميائي فحسب، بل من حيث طريقة تكوينها أيضاً.

وبغية قياس قيمة pH التي تكون عندها الشحنات السالبة والموجبة، المقترنة بحالة توازن إضافة البروتونات ونزعها، متوازنة تماماً، تقاس قيمة pH لمجموعة من عينات المادة بعد أن تكون قد توازنت بوجود مقادير مضافة مختلفة من الحمض والأساس (الشكل 5.14). وتكرَّر مجموعة القياسات في محاليل تحتوي على تراكيز مختلفة لكهرليت غير متفاعل (محايد). من الناحية المثالية، يُري الرسم نقطة تتقاطع فيها جميع المنحنيات وتسمى قيمة pH عندها نقطة الشحنة الصفرية (Zero Point of Charge (ZPC))، أو pH_0. سوف نستعمل المصطلح الأخير الذي يتضمن الجدول 1.14 بعض قيمه الخاصة بغروانات بيئية شائعة.

وفيما يخص المواد المتغيرة الشحنة التي من قبيل تلك المدرجة في الجدول، وعندما يكون عامل حموضة المحلول المحيط أقل من pH_0 الخاصة بالغروان، يكتسب السطح بروتونات ويُصبح سطح الغروان موجب الشحنة. ويُصبح في هذه الحالة قادراً على الجذب الكهرساكن للأجناس (الأيونات) السالبة وامتزازها. وبالعكس، عندما يكون عامل حموضة المحلول أكبر من pH_0 الخاصة بالغروان، يصبح سطحه سالباً ويجذب الأجناس (الأيونات) الموجبة. والطريقة الأخرى للتعبير عن ذلك هي أنه كلما انخفضت قيمة pH_0، كان من الأرجح أن يكتسب الغروان شحنة سطحية سالبة. لكنْ في كثير من الحالات البيئية، لا تكون قيمة pH بعيدة عن 7، ولذا يتصف معظم المواد المدرجة في الجدول بسطح سالب الشحنة. وفي بعض الحالات الشائعة، تُصبح سطوح أكاسيد الحديد والألمنيوم المُميَّهة موجبة الشحنة. لكن في كلتا الحالتين تحصل تأثيرات متبادلة بين السطح المشحون وأيونات المحلول المحيط به بطريقة لافتة ومثيرة.



الشكل 5.14: قياس تجريبي لـــ pH_0.

الجدول 1.14 قيم pH_0 لغروانات طبيعية مختلفة

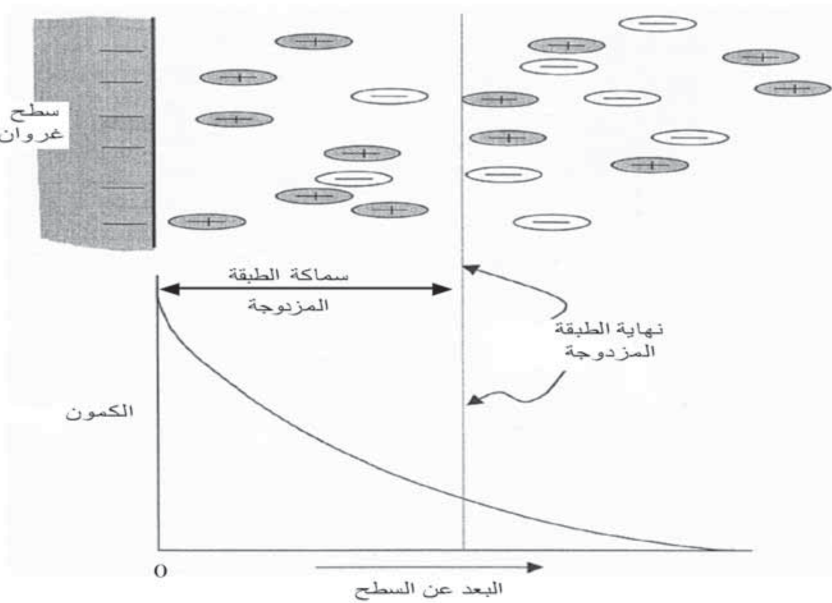
المادة الغروية	pH_0
SiO_2	2.0
MnO_2	(*)4.5−2
Fe_2O_3 مُميَّه	(*)9−6.5
جيوثايت	(*)9−6.5
هايمتايت	(*)8.5
Al_2O_3 مُميَّه	(*)9−5
مادة دُبالية	5−4
جراثيم	3−2

(*) تعتمد القيمة الفعلية على نمط التكوين وعمر الراسب.

الطبقة الكهربائية المزدوجة (The electrical double layer)

يُعبَّر عن خواص شحنة سطح الغروان غالباً بدلالة الطبقة الكهربائية المزدوجة electrical double layer. طُوِّرت نظرية الطبقة المزدوجة بدرجات متفاوتة من التعقيد، ويبيِّن الشكل 6.14 مثالاً بسيطاً عليها.

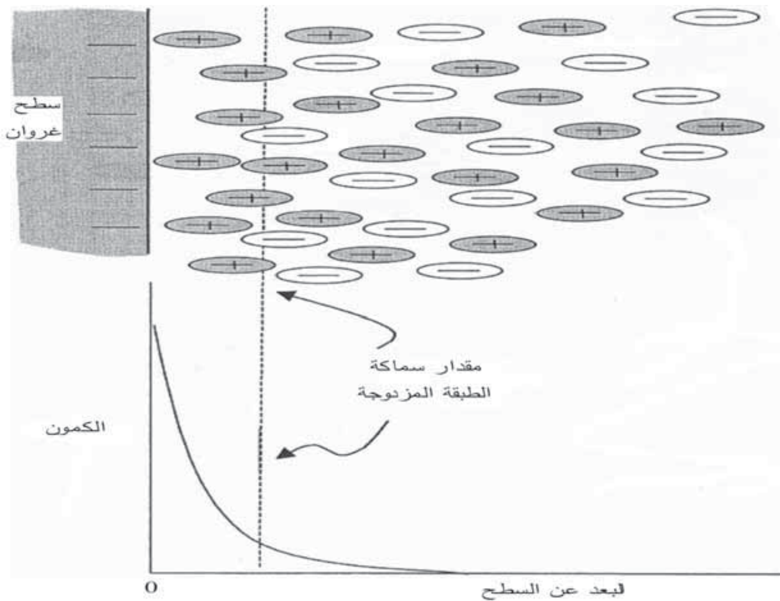
وفقاً للمذكور آنفاً، تعتمد شحنة الغروان على جنس السطح، من حيث كونه مجموعة وظيفية غنية بالبروتونات أو منزوعة البروتونات، أو ذرات أخرى مشحونة على تماس مع المحلول. وتعمل الشحنة على جذب الأيونات ذات الشحنة المخالفة لها من المحلول المحيط بها فتكوِّن هذه الشحنات "طبقة" مجاورة لسطح الغروان. ويؤدي هذا إلى خواص مبادلة أيونية سوف نشرحها لاحقاً. يجب ألاَّ ننظر إلى هذه الطبقة على أنها مجموعة أيونات تامة التحديد وذات شحنة معاكسة لشحنة السطح حصراً، بل على أن ثمة أكثرية من الأيونات ذات الشحنة المعاكسة لشحنة السطح بالقرب منه، مع عودة النسب تدريجياً إلى طبيعتها في المحلول مع الابتعاد عن السطح حيث تصبح الشحنات الموجبة والسالبة متوازنة. وفي أثناء حصول ذلك، يتناقص الكمون الكهربائي من قيمة عظمى عند السطح إلى الصفر بعيداً عن ذلك السطح. تُعرَّف سماكة طبقة الأيونات المتعاكسة تلك على أنها المسافة من السطح التي ينخفض عندها الكمون إلى $1/e$ (أي 0.37) من قيمته عند السطح.



الشكل 6.14: الطبقة الكهربائية المزدوجة. في هذه الحالة، يمتلك سطح المادة الغروية شحنة سالبة صافية، وهذه الشحنة تجذب الأيونات الموجبة النظيرة إلى المنطقة المجاورة للسطح. وتُعرَّف سماكة الطبقة بأنها البعد عن السطح الذي تنخفض عنده الشحنة بمقدار $1/e=0.37$ من قيمتها الأصلية.

تبقى المنظومة الغروية التي من قبيل البحيرة أو النهر الذي يحتوي على جسَيْمات صلصال معلَّقة مستقرة لأن الجسَيْمات المشحونة الصغيرة تتنافر فيما بينها. وفي أثناء تجوالها في الوسط السائل بسبب الحركة الحرارية، لا تستطيع التقارب فيما بينها تقارباً يكفي لتجاوز قوى تنافر شحنات السطوح والتكتُّل معاً في وحدات أكبر قابلة للترسب. والنتيجة هي بقاء الغروانات معلَّقة في المحلول.

إلا أن ثمة عدة آليات لزعزعة استقرار الغروانات وجعلها تترسب من المحلول. وينجم أحد أنماط زعزعة الاستقرار عندما يكون ثمة تركيز كبير لكهرليت في الماء. فهذا يوفِّر مصدراً للأيونات ذات الشحنة المعاكسة التي تتراكم حول السطح الصلب مخفِّضة بذلك سماكة الطبقة المزدوجة. ويضمن توفُّر كثير من الأيونات المعاكسة تركيزاً عالياً لها يجعل كمون السطح ينخفض إلى الصفر بسرعة أكبر (الشكل 7.14). ومن الحالات الشهيرة الهامة التي يحصل فيها ذلك حالة مصب النهر في البحر، حيث غالباً ما تُرى رسوبيات في المصب بسبب زوال حالة استقرار غروانات النهر عند التقائها بماء البحر الشديد الملوحة.



الشكل 7.14: يمكِّن ضغط الطبقة الكهربائية المزدوجة الطبقة المحيطة بالجسيْم الغروي بأيونات ملح عالي التركيز من تحييد شحنة السطح على مسافة قصيرة. قارن بالشكل 6.14.

مبادلة الأيونات في أثناء الامتزاز الكهرساكن

(Ion exchange associated with electrostatic adsorption)

نظراً إلى أن كثيراً من الغروانات البيئية ذات سطح سالب الشحنة، يُعتبر الجذب الكهرساكن للأيونات الموجبة، لتكوين طبقة مزدوجة، ظاهرة هامة يُعبَّر عنها عادة بسيرورة مبادلة الأيونات. وفي البيئات المتغيرة، يمكن أن تحل محل الأيونات المعاكسة أيونات أخرى. على سبيل المثال، يمكن لأيونات البوتاسيوم في محلول أن تتبادل أمكنتها مع أيونات الصوديوم:



$$\text{colloid}^{-}\bullet Na^{+} + K^{+}(aq) \rightleftharpoons \text{colloid}^{-}\bullet K^{+} + Na^{+}(aq) \qquad (1.14)$$

ويعتمد مكان توازن التفاعل على طبيعة الغروان، وعلى طبيعة (كثافة الشحنة في المقام الأول) وتركيز الجنس المنحل المجاور للغروان. وفي التربة والرواسب، غالباً ما يكون ترتيب الأهمية النسبية للشحنات الموجبة التي تحتل مواقع مبادلة على النحو التالي: $Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^{+} > Na^{+}$. وفي البيئات المخفضة عامل الحموضة، يمكن أن يحل محل هذه الأيونات الممتزة Al^{3+} و/أو H^{+} لأن أهمية هذين الجنسين في المحلول تزداد في ظروف الحموضة الشديدة.

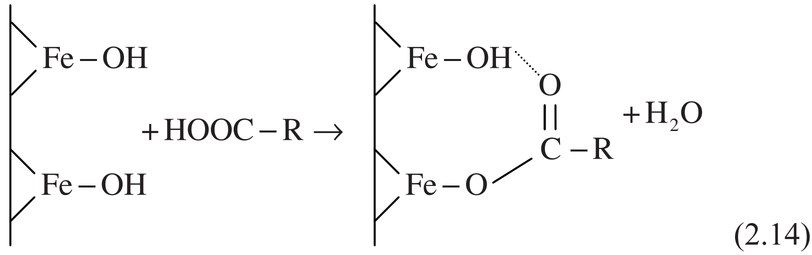
يساوي عدد مواقع التبادل السالبة، الموجودة على سطوح جسَيْمات مقدار معين من المادة، عدد الشحنات الموجبة التي يمكن أن تحل فيها. ويُعبَّر عن ذلك العدد بما يسمى المقدرة على مبادلة الأيونات الموجبة ((Cation Exchange Capacity (CEC))، ووحداتها هي السنتي مول من الشحنة الموجبة الموجودة على سطح كيلو غرام من الغروانات ($\text{cmol}\,(+)\,\text{kg}^{-1}$). وسوف نورد المزيد عن هذه الخاصية الشديدة الأهمية في الفصل الثامن عشر. وتقاس أحياناً أيضاً المقدرة على مبادلة الأيونات السالبة للغرويات التي تحمل شحنة سطحية موجبة.

> **النقطة الرئيسية 2.14** تتصف الغروانات الصغيرة بمساحة سطح نوعية كبيرة جداً. ويجذب السطح المشحون الأيونات ذات الشحنة المعاكسة في المحلول المجاور مؤدياً إلى تكوين طبقة كهربائية مزدوجة عند تلاقي الغروان مع المحلول. وهذا ما يجعل الغروان يحمل خواص مبادلة الأيونات.

الاحتفاظ بالأجناس على السطوح بواسطة الامتزاز النوعي

(Retention of species and surfaces by specific adsorption)

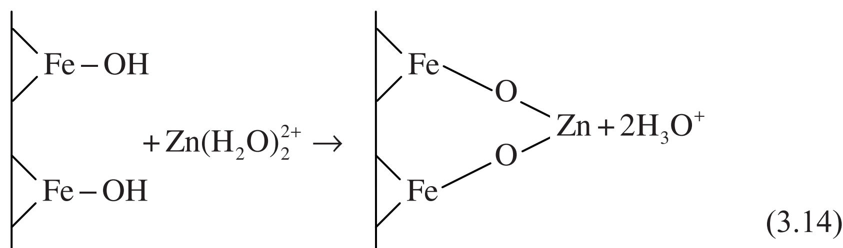
تتعلق الآلية الثانية للاحتفاظ بالأجناس على سطوح الغروانات بالارتباط النوعي. فظواهر الامتزاز التي تقوم على الكهرباء الساكنة يمكن أن تُعامل معاملة السيرورات الفيزيائية حيث تُحدِّد كثافة الشحنة على كل من الغروان وجنس المحلول مدى حدوث الامتزاز. وفي مقابل ذلك، يتضمن الارتباط النوعي تكوين روابط كيميائية تكافئية بين جنس المحلول وذرات سطح الغروان. لا توجد علاقة بين الارتباط التكافئي وشحنة السطح، بل يتطلب تركيباً مناسباً من الذرات المعطية والمستقبلة للإلكترونات على جنسي المحلول والسطح. ويُعدُّ امتزاز الحموض الدهنية على سطح أكسيد حديد مُميَّه مثالاً للامتزاز الذي يتضمن تكوين رابط تكافئي (التفاعل 2.14):



(2.14)

في هذا النوع من التفاعل الكيميائي، يمكن للتوازن أن يقع بعيداً في اليمين، وفي حين أن الامتزاز يُفضَّل عند قيمة معينة لعامل الحموضة، فإنه لا يعتمد ببساطة على وجود شحنة موجبة أو سالبة على سطح الغروان. وتتصف سيرورات الامتزاز الكيميائي هذه بأنها غير عكوسة إلى حد بعيد، وغالباً ما تسمى الامتزاز النوعي specific adsorption. هنا يعتمد الامتزاز على درجة الألفة الكيميائية، بدلاً من الجذب الكهرساكن، بين الغروان والجنس الممتز.

وتستطيع أيونات المعادن أيضاً أن تكوِّن روابط نوعية مع سطوح الأكاسيد، وفقاً للمبين في مثال الزنك (التفاعل 3.14):



وحينما يحصل الامتزاز النوعي، تتغير طبيعة السطح ويتغير معها مدى حصول إضافة البروتونات أو انتزاعها الذي يتحدَّد بقيمة pH_0. إن الربط التكافئي لأيون موجب مع سطح يجعل السطح أكثر إيجابية، وهذا ما يزيح pH_0 إلى قيمة أعلى، في حين أن ربط أيون سالب يؤدي إلى انخفاض قيمة pH_0.

النقطة الرئيسية 3.14 تُعدُّ التفاعلات الكيميائية النوعية التي تكوِّن روابط تكافئية آلية أخرى ترتبط بها الأجناس المنحلة مع سطوح الغروانات.

2.14 الوصف الكمي للامتزاز I

(Quantitative descriptions of adsorption I)

لقد جرى تطوير طرائق رياضية متنوعة لوصف الامتزاز كمياً في حالات خاصة. وسوف نتحرَّى اثنتين من العلاقات التي تُعتبر جوهرية وأكثر استعمالاً.

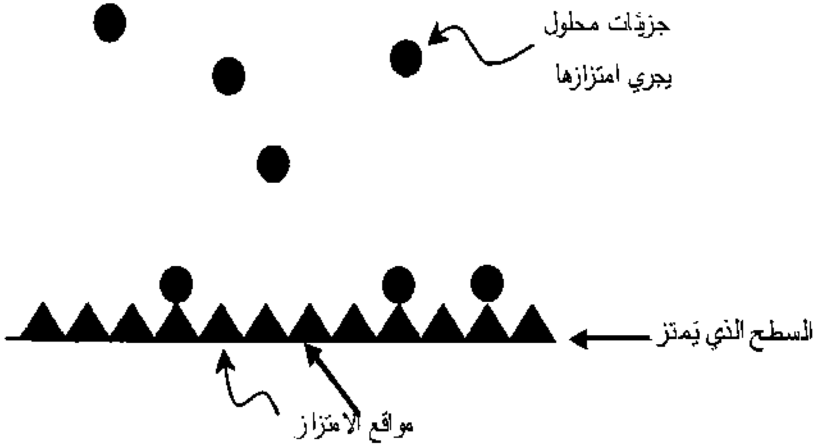
علاقة لانغيور **(The Langmuir relation)**

تفترض علاقة لانغيور (Langmuir) أنه يوجد في السطح الصلب (الذي يقوم بالامتزاز) عدد محدد من المواقع التي يستطيع كل منها التفاعل مع جزيء من المحلول (الجزيء الذي يُمتز) والارتباط به. وتُعتبر جميع تلك المواقع متكافئة، وعندما تُشْغَل جميعاً، لا يمكن أن يحصل أي امتزاز إضافي، أي إن الامتزاز يقتصر على التغطية الأحادية الطبقة (الشكل 8.14). والطريقة الأخرى للتعبير عن ذلك هي أن الكمية الممتزة C_s تصل إلى القيمة العظمى C_{sm} التي يمكن امتزازها عندما تُشْغَل جميع المواقع (انظر العلاقة 4.14).

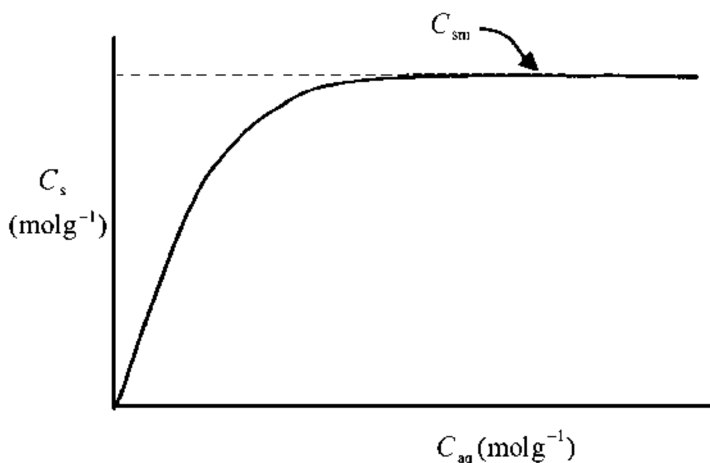
العبارة الرياضية لعلاقة لانغيور هي:

$$\frac{C_{\mathrm{s}}}{C_{\mathrm{aq}}}=\frac{bC_{\mathrm{sm}}}{1+C_{\mathrm{aq}}b} \tag{4.14}$$

C_{s} هي الكمية التي يمتزُّها الجسيْم الصلب أو الغروان أو الراسب مقدَّرة بـــ $\mathrm{mol\,g^{-1}}$، و C_{aq} هو تركيز المحلول المائي في حالة التوازن مقدَّراً بـــ $\mathrm{mol\,L^{-1}}$، و b هو ثابت الارتباط مقدَّراً بـــ $\mathrm{L\,mol^{-1}}$، وهو يعتمد على الطبيعتين الفيزيائية والكيميائية للمادة الصلبة، و C_{sm} هي الكمية العظمى التي يمكن امتزازها مقدَّرة بـــ $\mathrm{mol\,g^{-1}}$، وهي تعتمد على طبيعة المادة الصلبة وعلى تركيز المواقع السطحية (لاحظ أنه يمكن اختيار أي واحدة للكتلة أو الكمية للاستعمال في C_{s} و C_{aq} على أن تكونا متماثلتين للمادة الصلبة والمحلول). ويُري الشكل 9.14 رسماً بيانياً لمنحني العلاقة 9.14.



الشكل 8.14: سيرورة لانغيور للامتزاز. يُري الشكل أن ثمة عدداً محدوداً من المواقع على السطح التي يمكن أن يحصل الامتزاز فيها. وعندما تصبح كل هذه المواقع مشغولة بجزيئات ممتزة، لا يمكن أن يحصل أي امتزاز إضافي.



الشكل 9.14: تمثيل بياني لعلاقة لانغيور يُري أن الامتزاز يستمر حتى بلوغ تركيز أعظمي C_{sm} على السطح الصلب. C_s هو تركيز المادة التي تُمتز، و C_{aq} هو تركيز المحلول.

وتُعطى نسبة المواقع النشطة θ التي تُشْغِلها المادة الممتزة في ظروف معينة بالعلاقة:

$$\theta = \frac{C_s}{C_{sm}} = \frac{bC_{aq}}{1+bC_{aq}} \tag{5.14}$$

وتُعطي إعادة ترتيب هذه العلاقة علاقة مفيدة أخرى هي العلاقة 9.14:

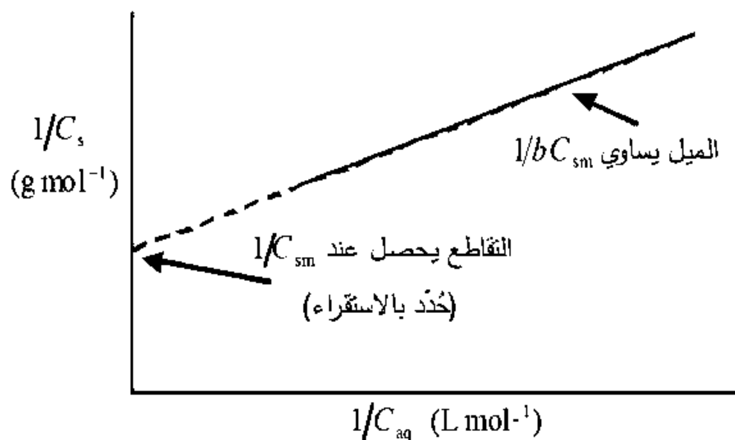
$$C_s = \frac{bC_{aq}C_{sm}}{1+bC_{aq}} \tag{6.14}$$

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1+bC_{aq}}{bC_{aq}C_{sm}} \tag{7.14}$$

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{bC_{aq}C_{sm}} + \frac{bC_{aq}}{bC_{aq}C_{sm}} \tag{8.14}$$

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_{sm}} + \frac{1}{bC_{aq}C_{sm}} \tag{9.14}$$

حين رسم العلاقة الأخيرة بيانياً ينتُج منحني خطي يمكن استعماله للحصول على قيم C_{sm} و b (الشكل 10.14).



الشكل 10.14: صيغة خطية لعلاقة لانغيور. يمكن تحديد قيمتي C_{sm} و b من قيمتي الميل والتقاطع مع المحور الشاقولي.

يُعتبر مثالنا على الفوسفور الموجود في الماء تطبيقاً ذا سلوك لانغيوري في سيرورة الامتزاز، فقد جرى التعبير عن امتزاز الفوسفات من قبل المادة الرسوبية غالباً بواسطة علاقة لانغيور. وفي المخبر، جرت موازنة عينتين من مادة رسوبية واحدة بتركيزين مختلفين للأورثوفوسفات في الماء، ثم جرى تحديد التركيزين في حالة التوازن في المحلول وعلى المادة الصلبة. ويتضمن الجدول 2.14 قيم التركيزين في حالة التوازن.

الجدول 2.14 قيم تركيز الفوسفور في الماء والمادة الراسبة في حالة التوازن

	تركيز الفوسفور	
	في الماء C_{aq} $mol\,L^{-1}$ $(ng\,mL^{-1})$	**في الراسب C_s $mol\,g^{-1}$ $(\mu g\,g^{-1})$**
العينة 1	4.0×10^{-7} (12)	2.0×10^{-7} (6.2)
العينة 2	1.3×10^{-7} (4)	1.0×10^{-7} (3.1)

المثال 1.14 **تحديد امتزاز الفوسفور الأعظمي باستعمال علاقة لانغيور**

باستعمال بيانات الجدول 2.14 والعلاقة 9.14 مع وحدات قائمة على المول للعينة 1 ينتُج:

$$\frac{1}{2\times10^{-7}}=\frac{1}{C_{\mathrm{sm}}}+\frac{1}{4\times10^{-7}bC_{\mathrm{sm}}}$$

$$=\frac{4\times10^{-7}b+1}{4\times10^{-7}bC_{\mathrm{sm}}}$$

$$2bC_{\mathrm{sm}}=4\times10^{-7}b+1$$

$$5\times10^{6}C_{\mathrm{sm}}b=b+2.5\times10^{6} \qquad \text{(i)}$$

وفيما يخص العينة 2:

$$\frac{1}{1\times10^{-7}}=\frac{1}{C_{\mathrm{sm}}}+\frac{1}{1.3\times10^{-7}bC_{\mathrm{sm}}}$$

$$=\frac{1.3\times10^{-7}b+1}{1.3\times10^{-7}bC_{\mathrm{sm}}}$$

$$1.3bC_{\mathrm{sm}}=1.3\times10^{-7}b+1$$

$$1\times10^{7}C_{\mathrm{sm}}b=b+7.7\times10^{6} \qquad \text{(ii)}$$

بضرب العلاقة (i) بـــ 2 وطرح العلاقة (ii) منها ينتُج:

$$0=b-2.7\times10^{6}$$

$$b=2.7\times10^{6}\ \mathrm{L\,mol^{-1}}$$

وبتعويض هذه القيمة في العلاقة 8.14 ينتُج:

$$C_{\mathrm{sm}}=3.8\times10^{-7}\ \mathrm{mol\,g^{-1}}\ (12.8\,\mu\mathrm{g\,g^{-1}})$$

هذا هو التركيز الأعظمي للفوسفات المتوقَّع أن يُمتز على سطح المادة الراسبة. وهو يُعبِّر عن مقدرة الراسب على إزالة الفوسفات من المحلول. لكنْ مع أن علاقة لانغيور تمكِّن من إجراء توقُّعات من هذا النوع، فإنها لا تشير إلى سيرورات أو آليات عملية الإزالة.

الجدول 3.14 قيم تركيز الجنس المنحل في الماء C_{aq} وفي المادة الراسبة C_s في الحالة العامة

	التركيز	
	في الماء	في الراسب
العينة 1	C_{aq}	C_s
العينة 2	C'_{aq}	C'_s

تُمكِن كتابة الجدول 2.14 السابق في الحالة العامة وفق المبيَّن في الجدول 3.14. ثم يمكن حساب قيمتي b و C_{sm} من المعادلتين التاليتين:

$$b = \frac{(C_s C'_{aq} - C'_s C_{aq}}{C_{aq} C'_{aq} (C'_s - C_s)} \qquad (10.14)$$

$$C_{sm} = \frac{C_s C'_{aq}}{b C_{aq}} + C_s \qquad (11.14)$$

النقطة الرئيسية 4.14 تصف علاقة لانغيور الامتزاز بدلالة عدد جزيئات المحلول التي تحتل عدداً محدداً من المواقع على سطح غروان صلب.

3.14 كيمياء الفوسفور البيئية

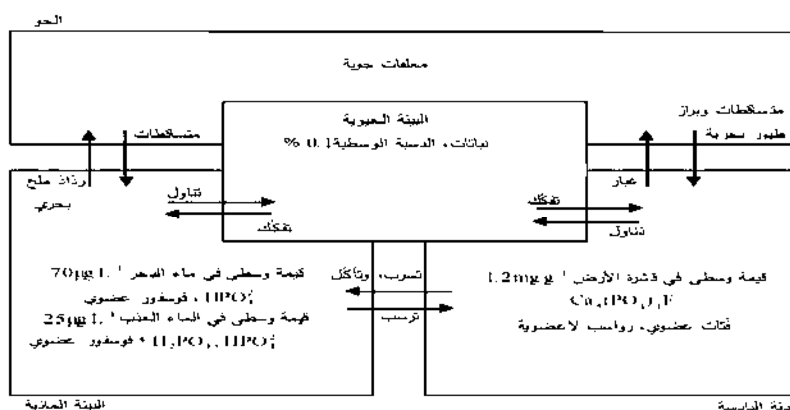
(Phosphorus environmental chemistry)

ابتدأنا الفصل بالقول أن الفوسفور يوجد بكثير من الصيغ في الماء. وقد وصلنا الآن إلى المكان المناسب لاستقصاء كيميائه البيئية بمزيد من التفصيل. يبيِّن الشكل 11.14 دورة الفوسفور الشاملة على الأرض. لا توجد صيغ غازية عامة لهذا العنصر، وهو يوجد في الجو مقترناً بجسيمات الغبار فقط. وفي الماء، يتحلمه الفوسفور الذي يأتي من مصادر عضوية وغير عضوية متنوعة، وتتحرر أجناس أورثوفوسفات ذات درجات مختلفة من المحتوى من البروتونات تبعاً لعامل حموضة الماء. راجع الشكل 1.10 لرؤية

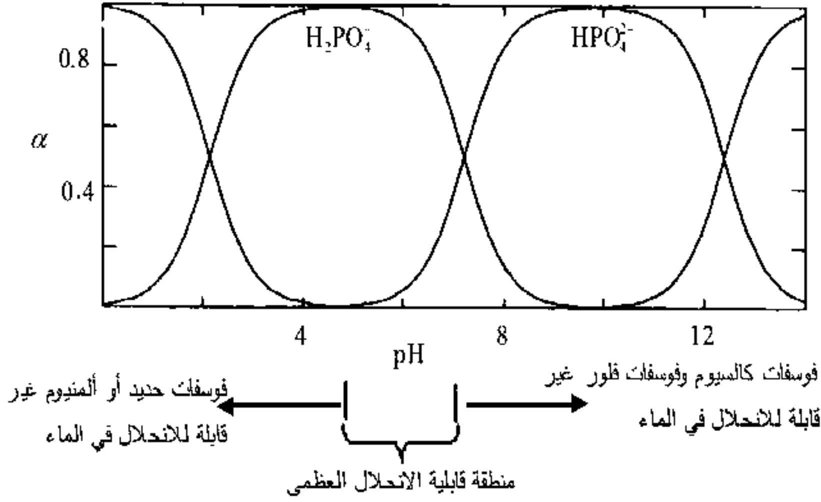
أمثلة على كيفية تغيُّر تكوُّن الأجناس مع تغيُّر عامل الحموضة. أما الفوسفور الموجود على اليابسة، فيتألَّف من معدنيات معينة منها الأبتايت apatite ($Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$) والفيفيانايت vivianite ($Fe_3(PO_4)_2 \bullet 8H_2O$). وهو موجود أيضاً في كل أنواع التربة حيث يمر عبر دورة النبات في أثناء نموه وموته. ونظراً إلى كونه مغذِّياً أساسياً لجميع النباتات، تُستعمل كميات إضافية من الفوسفات غالبا لتسميد المزروعات.

وتتحدَّد قابلية الفوسفور للانحلال في الماء بتوفُّر الحديد والألمنيوم ضمن ظروف حمضية، والكالسيوم ضمن ظروف قلوية. فكل من هذه المعادن يكوِّن فوسفاتاً غير قابلة للانحلال في الماء (الشكل 12.14). عندما تنحاز قيمة pH إلى الجانب الحمضي قليلاً، تكون قابلية انحلال الفوسفور في الماء عند قيمتها العظمى، ويكون الجنس المائي المهيمن ضمن هذه الظروف $H_2PO_4^-$.

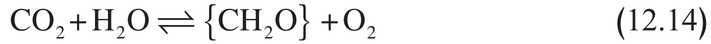
تأتي أهمية الفوسفور البيئية من كونه مغذِّياً هاماً لكلٍّ من النباتات والمتعضيات المكروية. فمن المواد التي تلوِّث البيئة المائية، ثمة صنف العناصر المغذِّية، وتحديداً النتروجين والفوسفور والبوتاسيوم. وتصبح هذه المغذِّيات ملِّوثات حينما تحفِّز تراكيزها المفرطة في الماء نمو متعضيات مائية غير مرغوب فيها، ومنها نباتات وطحالب. ففي أثناء نمو المتعضيات، يحصل تركيب ضوئي فيها فتصبح مصادر لتوليد الأكسجين (التفاعل 12.14، من اليسار إلى اليمين). لكن حينما تموت النباتات والطحالب وتتفكك، يؤدي تفككها إلى استهلاك الأكسجين وإطلاق ثاني أكسيد الكربون وتكوين بيئة فقيرة بالأكسجين مع قليل من الحموضة (التفاعل 12.14، من اليمين إلى اليسار).



الشكل 11.14: دورة الفوسفور.



الشكل 12.14: أجناس الفوسفور المائية والعوامل المحدِّدة لقابلية انحلالها في الماء مع ما فيه من مادة معلقة أو راسب أو تربة.



$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons \{CH_2O\} + O_2 \qquad (12.14)$$

يوصف التجمُّع المائي، الذي تؤدي فيه ظروف التغذية الوفيرة إلى إنتاجية حيوية عالية، بأنه مفرط التغذية المائية (Eutrophic). والدليل المرئي على فرط التغذية المائية هو اللون الأخضر الغامق للأزهار الطحلبية أو حصيرة النبات السميكة النامية حتى السطح في الماء الضحل. من ناحية أخرى، التجمُّع المائي الضعيف التغذية المائية (Oligotrophic) هو حيث يكون نمو المتعضيات المائية، وخاصة الطحالب، محدوداً. وعندما تتحوّل بحيرة كانت في السابق ضعيفة التغذية (طوال عدة سنوات عادة) إلى بحيرة مفرطة التغذية، يُنظر إليها على أنها حالة غير مرغوب فيها لأنها تمنع تطوُّر ونمو صيغ أعلى للحياة، وخاصة أجناس الأسماك المرغوب فيها.

علينا ألاَّ نفترض أن نمو الطحالب الكثيف غير مرغوب فيه بحد ذاته. ففي الواقع، تمثِّل الطحالب غذاء للأسماك، وعندما تكون موجودة بمقادير معتدلة، يمكن أن تمثِّل دعماً لمجتمعات سمكية ناجحة. وبغية ضمان إمداد ملائم من الطحالب، يقوم

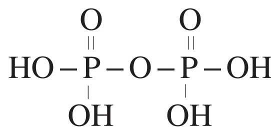
أصحاب مزارع الأسماك في الصين والهند وغيرهما بإضافة مغذِّيات (على شكل أسمدة عضوية ولاعضوية) إلى الماء لتحفيز الأنشطة الحيوية المكروية. في تلك الحالات، تحصل مرحلة التفكُّك في دورة حياة الطحالب في جهاز الهضم لدى السمك، ولذا لا تُسهم في فرط التغذية.

يجب أن نتذكر أيضاً أن فرط التغذية المائية هو سيرورة طبيعية تحصل على مدى أحقاب جيولوجية مع الامتلاء التدريجي لتجمُّعات المياه العميقة الصافية الجيدة التهوية بالمغذِّيات والمادة العضوية القابلة للتفكُّك والرواسب الناجمة عن تأكُّل سطح الأرض المحيطة بها. وخلال هذه المدة، تتغير طبيعة النبات من نبات مائي كلياً، إلى نبات أراض مغمورة بالمياه، إلى نبات أرض زراعية كلياً. أما فرط التغذية المائية السريع النمو وغير الناضج، الناجم عن الأنشطة البشرية، فهو الذي نعتبره غالباً غير مرغوب فيه.

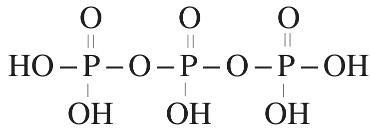
وفيما يخص العناصر المغذِّية التي تُسهم في فرط التغذية المائية، فإن أكثر قيود النمو شيوعاً هو مقدار الفوسفور الصغير. وعندما تزوَّد التجمُّعات المائية الفقيرة بالفوسفور بمقادير زائدة عنه، تنزع إلى التحوُّل لتصبح مفرطة التغذية المائية. وثمة حالات أقل شيوعاً يكون فيها النتروجين أو عناصر أخرى هي المؤخرة للنمو.

ويمكن تقسيم مصادر الفوسفور الذي يشق طريقه إلى البحيرات والأنهار إلى فئتين، أولاهما هي المصادر النقطية، وهي فضلات المصانع ومياه الصرف الصحي الآتية من المدن، والثانية هي مصادرة منتشرة تتضمن سيول مياه المدن والأرياف.

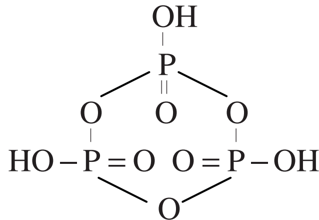
وباستثناء حالات معينة، تُعتبر مياه الصرف الصحي في المدن المصدر النقطي الرئيسي للفوسفور. يأتي فوسفور مياه الصرف الصحي من منشأين رئيسيين. الأول هو أنواع الصابون والمنظِّفات التجارية المختلفة. تحتوي هذه المواد عادة على متعدد فوسفات مكثَّف يعمل على إزالة أيونات الكالسيوم التي توجد بتركيز عال في الماء القاسي. وتكوِّن الفوسفات معقَّداً مع الكالسيوم فتمنعه من تكوين رواسب لزجة مع المكوِّنات النشطة سطحياً في المنظِّف:



الحمض البيروفوسفوري $H_4P_2O_7$

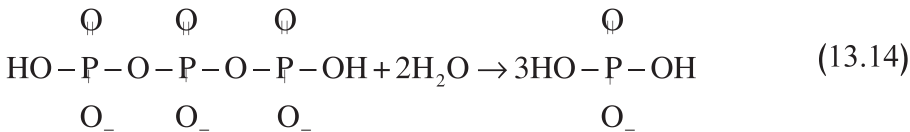


حمض ثلاثي الفوسفور $H_5P_3O_{10}$



حمض الميتافوسفور $H_3P_3O_9$

وتتضمن متعددات الفوسفات المكثَّفة حمض البيروفوسفور وحمض ثلاثي الفوسفور وحمض الميتافوسفور، ويعتبر حمض ثلاثي الفوسفور بصيغة الصوديوم الثلاثي أكثرها استعمالاً في تركيب المنظِّف. تحتوي المنظفات عادة على نسبة وزنية تساوي 5−50% من P_2O_5. ويتحلْمَه متعدد الفوسفات بسرعة في المحاليل المائية محرراً الأورثوفوسفات (العلاقة 13.14):



(13.14)

ويتعدَّل الأورثوفوسفات الفعلي الناتج من التفاعل بحيث يصبح بالصيغة الحمضية القاعدية المتوافقة مع قيمة pH الماء المستقبل له (الشكل 12.14). لقد قيَّدت التشريعات الأخيرة التي فرضها كثير من السلطات استعمال أجناس الفوسفات في المنظِّفات، لكن البدائل التي حلت محلها لم تكن خالية من العواقب البيئية. وحمض ثلاثي الخل النتريلي الذي وصفنا كيمياءه في الفصل الثالث عشر هو واحد من عوامل إزالة الفوسفور البديلة.

والمصدر الثاني للفوسفور الموجود في مياه الصرف الصحي في المدن هو فضلات البشر. فبراز الإنسان يحتوي على 25% من المادة العضوية (يتألف الباقي من الماء بمعظمه). ويُخرِج الشخص المتوسط برازاً في اليوم يحتوي على نحو 100 غرام من المادة الجافة التي تحتوي على نحو 0.03% من النتروجين (من منشأ جرثومي على

الأغلب) و0.005 % من الفوسفور. أما القيم المناظرة الموجودة في البول فهي 1200 غرام في اليوم تحتوي على 0.5% من الكربون العضوي، و 1.0% من النتروجين، و 0.03% من الفوسفور. بناء على هذه القيم، فإن منطقة صغيرة يبلغ تعداد سكانها 100 ألف نسمة تُنتِج نحو 36.5 كيلو غراماً من الفوسفور يومياً. وإذا افترضنا أن ما يستهلكه الفرد من الماء يساوي 0.25 متر مكعب (وهذه كمية شائعة في البلدان العالية الدخل التي تمتلك أيضاً نظامَ صرفٍ صحيٍّ شاملاً)، وجدنا أن تركيز الفوسفور الناجم عن الفضلات البشرية في مياه الصرف الصحي يساوي نحو $1.5\,\mathrm{mg\,L^{-1}}$. وتمثِّل هذه القيمة جزءاً ملحوظاً من تركيز الفوسفور الوسطي الذي يساوي $10\,\mathrm{mg\,L^{-1}}$ الشائع في مياه الصرف الصحي في كثير من المدن. لكن القيمة الكلية الفعلية تختلف كثيراً تبعاً للفصل والوقت من اليوم وحالة الطقس وغيرها. وإذا لم تُعالج مياه الصرف الصحي فإن كل الفوسفور سوف يذهب إلى المصب ليكون مساهماً رئيسياً في فرط التغذية المائية. وعندما تُجرى معالجة، فإنها تختلف من استعمال أحواض أو أهوار ترسيب تسبب فيها السيرورات الحيوية استهلاكاً وإزالة لمقادير محدودة من الملوِّثات، حتى محطات المعالجة الأحادية أو الثنائية أو الثلاثية المراحل التي تُستعمل فيها سيرورات فيزيائية وكيميائية و/أو حيوية مختلفة. يتضمن الفصل السادس عشر وصفاً لهذه السيرورات. وفي جميع الحالات يبقى ثمة بعض الفوسفور الذي يصل حتماً إلى الجداول والأنهار والأحواض والبحيرات. ويمكن إلى حد ما التقليل من التلوُّث بالفوسفور بتحديث سيرورات المعالجة.

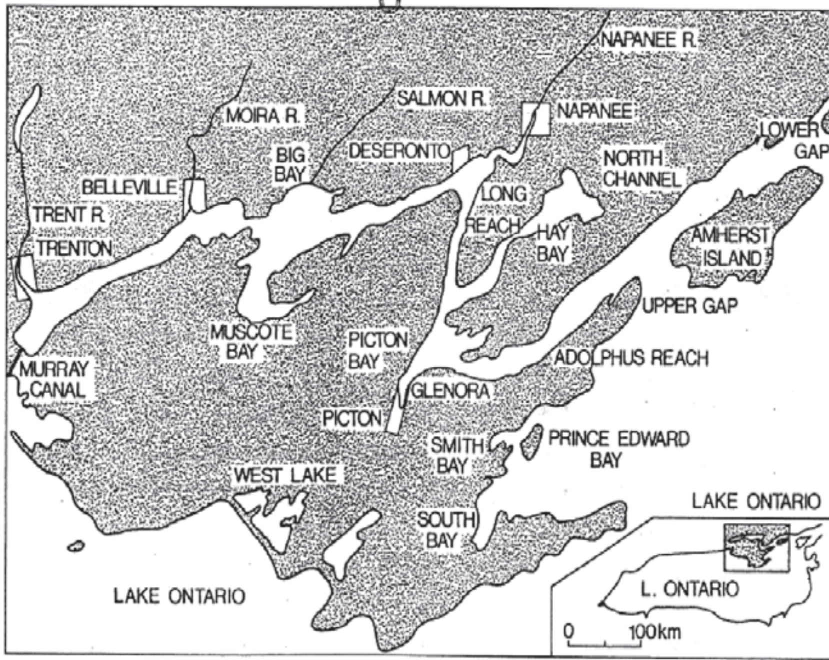
لكن ما هو أصعب كثيراً هو السيطرة على مصادر الفوسفور الكثيرة المنتشرة. وتتضمن هذه المصادر جميع أنواع مياه المدن والزراعة، ومياه الغابات الجارية والمتسربة. والفوسفور موجود فيها جميعاً بتركيز منخفض، بصيغ عضوية أو لاعضوية منحلة، مقترناً أيضاً بمواد صلصالية المقاس تصل إلى البيئة المائية نتيجة التأكُّل.

إصلاح تجمُّع مائي مفرط التغذية المائية: خليج كوينت

(Restoration of a eutrophic water body-the Bay of Quinte)

ثمة كثير من التجمعات المائية الكبيرة والصغيرة في العالم يظهر فيها فرط التغذية المائية بوضوح. وأحد أمثلتها خليج كوينت عند النهاية الشمالية الشرقية من بحيرة أونتاريو بكندا (الشكل 13.14).

في ستينيات وسبعينيات القرن العشرين، تجلت حالة فرط التغذية المائية في هذا الجزء من البحيرة على شكل أزهار طحلبية كثيفة منعت الضوء من الوصول إلى النباتات المائية المتجذِّرة. وأدى هذا إلى ضعف نمو النباتات، فأدى ذلك إلى هجرة وعدم استقرار التجمُّعات السمكية. وتأثَّر ماء الشرب أيضاً من حيث طعمه ورائحته.



الشكل 13.14: يقع خليج كوينت، المبيَّن هنا على شكل تجمُّع مائي ضيق له شكل Z ويمتد شرقاً من ترنتون، على الجانب الشمالي من بحيرة أونتاريو. ومع أنه جزء من البحيرة، تفصله شبه جزيرة كبيرة عن كتلة الماء الرئيسية، ولذا لا يحصل سوى تبادل محدود للماء مع البحيرة المفتوحة. يأخذ خليج كوينت شكل شريط طويل متعرج من الماء (طوله نحو 120 كيلو متراً) تقع على حدوده عدة بلدات ومدن صغيرة إضافة إلى مرافق زراعية وترفيهية، وجميعها يُسهم بطريقة ما في صب الفوسفور فيه.

وتحيط بالخليج عدة مدن صغيرة إضافة إلى أراض زراعية ومرافق ترفيهية واسعة. ويأتي نحو نصف فوسفور الخليج من مصادر نقطية، وعلى وجه الخصوص من

خمس محطات لمعالجة مياه الفضلات متوضّعة حول الخليج. وتمثّل مصادر الفوسفور المنتشرة، التي تتضمن المياه المتسربة والجارية من الأراضي الزراعية والغابات والمدن، بقية المقدار السنوي من الفوسفور الذي يصب في الخليج. وقد بُذلت جهود كثيرة منذ عام 1978 لتقييد ورود الفوسفور من كل المصادر. فقد قيَّدت تشريعات المقاطعة بصرامة مقدار الفوسفور المسوح به في المنظِّفات وغيرها من مواد التنظيف. وأُدخلت تحسينات في محطات معالجة مياه الفضلات لتقليص تركيز الفوسفور حتى $0.5\,\mu g\, mL^{-1}$ في المياه المعالَجة. وجرى تشجيع وتحفيز المزارعين لتحسين الممارسات في المزارع بطريقة يمكن أن تقلِّل من التلوُّث بالفوسفور بواسطة المياه المتسربة. وتضمنت تلك الإجراءات اعتماد الحراثة المحافظة (conservative tillage) في إنتاج الحبوب، والعناية بتخزين الأسمدة الحيوانية، وتحسين نظام الصرف الصحي المحلي، وتقليص دخول قطعان الماشية إلى المراعي المجاورة للشاطئ.

وأدى المفعول المشترك لهذه الإجراءات إلى تحسُّن ملحوظ في جودة الماء في خليج كوينت وفقاً للمبين في الجدول 4.14. تُعتبر العوالق النباتية المكروية المائية وتراكيز الكلوروفيل a الكتلية مؤشرات إلى نمو المتعضيات المكروية الذي يعتمد على توفر المغذِّيات الفوسفورية. ويُعبِّر دليل اضمحلال الضوء العمودي ε_{PAR} vertical light extinction index عن مقدار امتصاص الإشعاع المتوفر للتركيب الضوئي (Photosynthetically Available Radiation (PAR)) بواسطة عكَر الماء لكل متر من العمق. كلما كان مقدار الضوء الممتص أكبر، كان العكر أشد.

يمكن مقارنة هذه المعلومات بتصنيف عام لحالة البحيرة الغذائية وفقا للمبيَّن في الجدول 5.14. يتضمن الجدول بحيرات تدعم نشاطاً حيوياً محدوداً (تغذية مائية ضعيفة جداً)، وأخريات تشهد نمواً شديداً للمتعضيات (فرط تغذية شديد). وبناء على بيانات الفوسفور، يمكن أن نرى أن خليج كوينت قد انتقل خلال سنوات تطبيق إجراءات الرقابة من فئة فرط التغذية إلى فئة التغذية المعتدلة. وثمة في الجدول أيضاً إشارة إلى تحسينات (تقليصات) كبرى في إنتاج كتلة الحيوية بواسطة المتعضيات المكروية، مع أن التصنيف وفقاً لهذا المعيار يشير إلى فئات تختلف إلى حد ما عن تلك المحددة بمستويات الفوسفور.

الجدول 4.14 بيانات جودة الماء المتعلقة بفرط التغذية المائية في خليج كوينت

	القيم الوسطى خلال			
	77–1971	83–1978	89–1984	94–1991
الفوسفور الكلي ($\mu g\, L^{-1}$)	52	41	38	30
العوالق النباتية المكروية	8.6	6.1	7.1	6.1
($mm\, L^{-1}$)	28	23	20	14
الكلوروفيل a ($\mu g\, L^{-1}$)	1.43	1.32	1.27	1.09
دليل اضمحلال الضوء				
العمودي ε_{APR}				

الجدول 5.14 حالات التغذية في البحيرات(*)، وتتضمن قيم خليج كوينت قبل تطبيق القيود على الفوسفور (1971–77) وبعده (1991–94)

	الفوسفور الكلي ($\mu g\, L^{-1}$)	كلوروفيل a ($\mu g\, L^{-1}$)
شديدة ضعف التغذية	4 >	1.0 >
ضعيفة التغذية	10–4	2.5–1.0
معتدلة التغذية	35–10	8–2.5
خليج كوينت 1991–94	30	14
مفرطة التغذية	100–35	25–8
خليج كوينت 1971–77	52	28
شديدة فرط التغذية	100 <	25 <

(*) Walter Rast and Marjorie Holland, "Eutrophication of Lakes and Reservoirs: A Framework for Making Management Decisions," *Ambio*, vol. 17, no. 1 (1988), pp. 2-12.

من الجدول يتضح أن التغيرات التي حصلت في خليج كوينت في السنوات التي تلت سنة تطبيق الإجراءات (1977) تدل على تحسُّن كبير قد حصل في جودة الماء، وهذا استنتاج تدعمه أنواع القياسات الأربعة.

وثمة إدراك حالياً ينطوي على أن التحسينات الجديدة يجب أن تأخذ في الحسبان تحرُّر الفوسفور المتراكم في الرواسب. يوجد هذا العنصر في الرواسب بوصفه واحداً من مكوِّنات معدنيات رئيسية موجودة ضمن أكاسيد حديد وألمنيوم مائية لامتبلورة مُمتزَّة على

سطوح معدنيات من قبيل الكلسايت والكوارتز، ومقترنة بمكوِّن عضوي للراسب. وفي خليج كوينت، يقترن نحو 50–75% من فوسفور الرواسب بكربونات الكالسيوم و 20–40% منه موجود في الجزء العضوي. ويبد أن بعض فوسفور الصنف الأخير، وخاصة ذاك الذي يوجد في كتلة حيوية حية، يتصف بالفاعلية من حيث استرجاع الفوسفور أو تحريره منها ليصبح بصيغ أكثر قابلية للانحلال في الماء. وتمكِّن إنزيمات الفوسفات المتولِّدة داخلياً جراثيم معينة من معدَنة الفوسفور العضوي، فيتحرر الأرثوفوسفات في الماء. ويقدَّر أن مقدار الفوسفور المسترجع منها يساوي نحو 36 كيلو غراماً يومياً في بداية الصيف، و72 كيلو غراماً في اليوم في أواخر الصيف حينما يكون تفكُّك الكتلة الحيوية المتراكمة في أوْجِه. إن هذه المقادير تزيد بعدة مرات على الــ 19 كيلو غراماً من الفوسفور التي يُقدَّر أنها تتحرر حالياً من محطات معالجة مياه الفضلات التي تعمل في مناطق المدن على طول الخليج.

إذا حافظت عملية استرجاع الفوسفور من الرسوبيات على مستويات عالية منه في الخليج، فإن حتى التشريعات الشديدة الصرامة يمكن أن تكون ضعيفة التأثير المباشر في جودة الماء. لذا استُقصيت طرائق أخرى يمكن أن تخفِّف من أثر تحرُّر الفوسفور من الرواسب، ومنها تحسين تدفق الماء عبر الخليج بغية تنظيفه، وتجريف الرواسب الشديدة التلوُّث، وتقييد فوسفور سطح الرواسب بتغطيتها بمادة غير ملوَّثة. إلا أن جميع هذه الطرائق تواجه صعوبات عملية ومن غير المحتمل أن تلاقي استعمالاً واسع النطاق.

وقد أُثبت أن خروج الفوسفور من الرواسب في بحيرات العالم الأخرى يمثِّل وسيلة رئيسية لاستمرار فرط التغذية فيها عندما تُقلَّص مستويات الفوسفور الوارد إليها من الخارج.

سؤال فرمي

قدِّر النسبة المئوية لانخفاض تركيز الفوسفور في مياه الفضلات غير المعالجة (الخام) التي يُتوقَّع أن توجد في منطقة حَضَرية بعد إصدار تشريعات تنص على أن جميع المنظِّفات يجب أن تكون خالية من الفوسفور.

النقطة الرئيسية 5.14 الفوسفور مغذٍ هام للنباتات والمتعضيات المكروية. وحينما يوجد بكميات فائضة يساهم في فرط التغذية في التجمُّعات المائية. ويقوم كثير من كيميائه وتقانات الحد من مفاعيله على التأثيرات القوية المتبادلة فيما بينه وبين الغرويات البيئية المختلفة.

4.14 الوصف الكمي للامتزاز II

(Quantitative descriptions of adsorption II)

علاقة فرويندليش (The Freundlich relation)

ثمة علاقة ثانية لوصف الامتزاز على الغروانات البيئية هي علاقة فرويندليش (Freundlich) التجريبية:

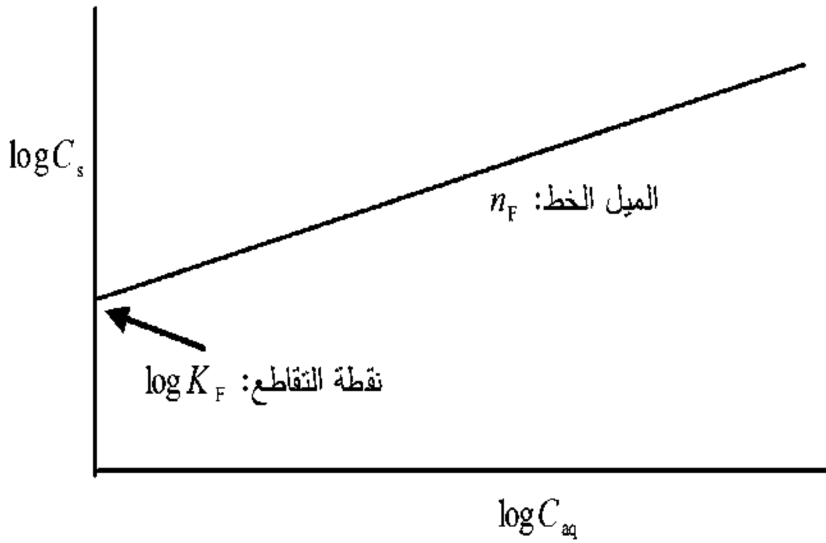
$$C_s = K_F C_{aq}^{n_F} \qquad (14.14)$$

C_s هي الكمية التي تمتزها واحدة الكتلة مقدَّرة بـ $mol\,g^{-1}$، و C_{aq} هو تركيز المحلول في حالة التوازن مقدَّرا بـ $mol\,L^{-1}$، و K_F المقدَّر بـ $L\,g^{-1}$ و n_F العديم الواحدة هما ثابتا فرويندليش التجريبيان (عادة $n_F < 1$) (يمكن اختيار أي واحدة للكتلة أو الكمية لاستعمالها للتركيزين C_s و C_{aq}، على أن تُستعمل نفس الواحدة لكل من المادة الصلبة والمحلول).

بغية جعل علاقة فرويندليش خطية، تُحوَّل إلى علاقة لوغاريتمية:

$$\log C_s = \log K_F + n_F \log C_{aq} \qquad (15.14)$$

ثم يُرسم مخطط بياني من النوع المبيَّن في الشكل 14.14.



الشكل 14.14: علاقة فرويندليش الخطية. تتحدَّد قيمتا الثابتين K_F و n_F من تقاطع الخط المائل مع المحور الشاقولي وميله.

تختلف علاقة فرويندليش عن علاقة لانغيور من ناحية أنها لا تعتبر كل المواقع الموجودة على سطح الممتز متكافئة، بل إن الامتزاز يصبح تدريجياً أكثر صعوبة مع ازدياد تراكم الجسَيْمات المُمتزَّة. يضاف إلى ذلك أنها تفترض أنه عندما يُغطى السطح، يمكن استيعاب أجناس ممتزة إضافية. أي إن هذه العلاقة تتنبَّأ بامتزاز متعدد الطبقات.

لا تنطوي العلاقة على أي آلية معين للامتزاز. وهي تجريبية محضة ووُجِد أنها مُرْضية تماماً في حالة الجزيئات الصغيرة الموجودة في مجال التركيز المنخفض جداً.

وقد حُدِّدت قيمتا K_F و n_F لبعض الحالات الخاصة. ففي حالة تربة الغابة، وُجِد[1] أن $K_F = 0.0324\,\mathrm{L\,g^{-1}}$ و $n_F = 0.82$ للكادميوم. ومن هاتين القيمتين يمكننا حساب تركيز توازن الكادميوم الممتز بوجود محلول تركيزه يساوي $4.0\,\mu\mathrm{g\,L^{-1}}$.

[1] R. C. Sidle and L. T. Kardos, "Adsorption of Copper, Zinc and Cadmium by a Forest Soil," *Journal of Environmental Quality*, vol. 5, (1977), pp. 313-317.

المثال 2.14 **وصف امتزاز الكادميوم بعلاقة فرويندليش**

$$C_s = K_F C_{aq}^{n_F} \qquad (14.14)$$

$$C_s = 0.0324\,\mathrm{L\,g^{-1}} \times (4.0\,\mathrm{\mu g\,L^{-1}})^{0.82}$$

$$C_s = 0.10\,\mathrm{\mu g\,g^{-1}}$$

هذا هو تركيز الكادميوم الممتز في حالة التوازن مع محلول تركيزه يساوي $4.0\,\mathrm{\mu g\,L^{-1}}$.

وثمة مسألة مختلفة قليلاً هي حساب تركيز الكادميوم الذي يمتزه $10\,\mathrm{g}$ من التربة في ظروف التوازن بدءاً بـــ $1\mathrm{L}$ من محلول أيونات معدنية تركيزه يساوي $4.0\,\mathrm{\mu g\,L^{-1}}$.

المثال 3.14 **امتزاز الكادميوم من ماء يحتوي على مقدار محدود منه**

في حالة التوازن:

$$C_{aq} = 4.0 - C_s$$

$$C_s = 0.0324\,(4.0 - C_s)^{0.82}$$

إن الحل المباشر للمعادلة الأخيرة صعب عملياً، لذا يُجرى بطريقة التقريبات المتتالية. يمكن الانطلاق من تركيز الممتز الذي حَسِب آنفاً، أي $C_s = 0.10\,\mathrm{\mu g\,g^{-1}}$. ويمكن لأول تقدير للكتلة الكلية التي تمتز على $10\,\mathrm{g}$ من التربة أن يساوي $1.0\,\mathrm{\mu g}$، وتُطرح هذه القيمة من الـــ $4.0\,\mathrm{\mu g}$ الموجودة في المحلول الأصلي الذي يساوي حجمه ليتراً واحداً.

$$C_{s1} = 0.0324\,(4.0 - 1.0)^{0.82}$$

$$C_{s1} = 0.080\,\mathrm{\mu g\,g^{-1}}$$

أي إن الكتلة الكلية للكادميوم في 10 غرام من التربة تساوي $0.80\,\mathrm{\mu g}$. وبتكرار الإجرائية:

$$C_{s2} = 0.0324\,(4.0 - 0.8)^{0.82}$$

$$C_{s2} = 0.084\,\mathrm{\mu g\,g^{-1}}$$

أي إن الكتلة الكلية للكادميوم في 10 غرام من التربة تساوي $0.084\,\mu g$. وبتكرار الإجرائية مرة أخرى ينتُج:

$$C_{s3} = 0.083\,\mu g\, g^{-1}$$

وبتكرارها مرة أخرى ينتُج:

$$C_{s4} = 0.083\,\mu g\, g^{-1}$$

التي تمثِّل القيمة الصحيحة. إن تركيز الكادميوم الممتز في التربة يساوي $0.083\,\mu g\, g^{-1}$، ويبقى تركيز مقداره $3.2\,ng\,L^{-1}$ في المحلول المتوازن.

5.14 توزُّع المواد العضوية المنحلة بين الماء والتربة أو الرواسب

(Partitioning of small organic solutes between water and soil or sediments)

معامل التوزُّع K_d (The distribution coefficient K_d)

على غرار المواد الأخرى، تتوزَّع الجزيئات العضوية الصغيرة في الماء بين الطور المائي والطور الصلب، وتتعلَّق مواد معينة على شكل غرويات أو رسوبيات. وتوفِّر علاقة فرويندليش غالباً وصفاً مقبولاً للتوزُّع في حالة التوازن، خاصة عندما تكون المادة العضوية المنحلة موجودة بتراكيز منخفضة جداً، وهي أكثر الحالات شيوعاً. ضمن هذه الظروف، يمكن تقريب n_F في المعادلة $C_s = K_F C_{aq}^{n_F}$ بحيث تساوي 1. وهذا يتضمن أن جميع المواقع المسؤولة عن الاحتفاظ بالجزيئات المنحلة متشابهة، وأن المادة الأولية المتبقية على السطح لا تعزِّز أو تمنع مزيداً من الاحتفاظ بها. حينئذ تُكتب العلاقة المعدَّلة على النحو التالي:

$$C_s = K_d C_{aq} \qquad (16.14)$$

في هذه العلاقة، يمثِّل K_d معامل التوزُّع المبسَّط simplified distribution coefficient الذي يصف توزيع المادة المنحلة بين الماء والطور الصلب:

$$K_d = \frac{C_s}{C_{aq}} \qquad (17.14)$$

تعتمد قيمة K_d على المادة العضوية المنحلة نفسها، وعلى الطبيعتين الفيزيائية والكيميائية للطور الصلب، وعلى خواص بيئية أخرى من قبيل درجة الحرارة وقوة المحلول الأيونية. وتعني القيمة الكبيرة لــ K_d تأثيراً متبادلاً قوياً فيما بين الجنس المنحل والجنس الصلب. لكن المجال اللامتناهي لجميع الخواص الممكنة يجعل من المستحيل جدولة قيم K_d بطريقة تمكِّن من استعمالها في الحالات المختلفة. لذا جرى تطوير موسِطين على صلة بذلك يمكن استعمالهما للمواد العضوية المحايدة في المنظومات الجسَيْمية/المائية. وهذان الموسطان هما موسط تقسيم الأوكتانول والماء (K_{OW}) octanol/water partition coefficient وموسِط توزيع المادة العضوية والماء (K_{OM}) organic matter/water partition coefficient اللذين يُستعملان لتقدير مقدرة سطح معين على تناول (امتصاز sorption، وسوف نعرِّف ذلك لاحقاً) أجناس من المحلول المحيط به. ويستعمل مهندسو البيئة وغيرهم بيانات K_{OW} و K_{OM} لوصف حركية الملوِّثات العضوية التي من قبيل المبيدات الحشرية العضوية في منظومات التربة/الماء والرسوبيات/الماء والتنبُّؤ بها. وسوف نناقش هنا الأساس الكيميائي للموسطين K_{OW} و K_{OM} وبعض تطبيقاتهما، ثم نُري طريقة استعمالهما لتقدير قيمة K_d.

امتصاز الأجناس العضوية من قبل المواد الصلبة الموجودة في البيئة

(Sorption of organic species by environmental solids)

ثمة عوامل مختلفة في البيئة المائية تحدِّد كيفية توزُّع الجزيئات العضوية بين أن تكون في المحلول أو مُمْتَصَزة sorbed على الغرونات الصلبة الموجودة في المحلول.

- المكوِّنات المعدنية: تتضمن السطوح التي تشارك في الامتصاز سطوح أجناس لاعضوية من قبيل الأكاسيد المائية والمعدنيات الصلصالية التي تحتوي على مجموعات هدروكسيل تمتد في المحلول المائي من الوجه المعدني. ويُعتبر تركيب من قوى فان در فالس، وقوى تجاذب استقطابي محرَّضة dipole-dipole force induced، وقوى تجاذب استقطابي dipole-dipole force، وروابط هدروجينية (وقد أوردناها تبعا لترتيب تزايد شداتها)، مسؤولاً عن ربط الأجناس بالسطح.

وحيثما كان ثمة ارتباط نوعي، اعتُبر احتفاظ السطوح المعدنية بالجزيئات العضوية الصغيرة هاماً. لكن الامتصاز يتصف في معظم الحالات بالضعف الشديد لأن ثمة تجاذباً قوياً بين المعدنيات والماء، ولأن الاحتفاظ بالمادة المنحلة يجب أن يتضمن في نفس الوقت إزاحة جزيئات الماء من السطح.

- المكوِّنات العضوية: السطوح التي هي أكثر جذباً للعضويات الطبيعية هي تلك الخاصة بالجزيئات العضوية الطبيعية الكبيرة الموجودة في المواد الصلبة المعلَّقة والرسوبيات. وقد رأينا في الفصل الثاني عشر أن المادة العضوية تتضمن مواد دُبالية تُشتق من مصادر نباتية أو من متعضيات مكروية. وتمتلك هذه المادة خواص استقطابية بسبب تفاعلاتها المتضمنة للأكسجين. إلا أن ثمة في المادة الدُّبالية، الهامة أيضاً في السياق الحالي، مناطق هدروكربونية رئيسية متموضعة ضمن الجزيء حيث لا تواجه المادة المنحلة غير المستقطبة سوى منافسة ضعيفة من جزيئات الماء المرتبطة سطحياً. لذا فإن الجزيئات المنحلة الصغيرة النفورة من الماء يمكن أن تنحل بكفاءة ضمن الوسط الداخلي غير المائي. بهذا المعنى تصبح القوى الجاذبة أكثر من مجرد قوى سطحية، وتكون السيرورة أقرب إلى الامتصاص منها إلى الامتزاز. ولذا يكون المصطلح العام امتصاز (sorption) أكثر ملاءمة هنا.

ينبغي أن نتذكر أيضاً أن المادة الدُّبالية نفسها يمكن أن تكون مرتبطة بأطوار معدنية على شكل أغشية. ونظرا إلى انسداد السطح المعدني بذلك الغشاء وعدم تفاعله مباشرة مع مواد منحلة أخرى، فإن ذلك يؤكِّد أهمية تلك المادة العضوية في الامتصاز (الشكل 8.12). ويُحتفظ بالمادة الدُّبالية على السطح بروابط هدروجينية بين مجموعات السطح التي من قبيل SiOH– والذرات الجاذبة للإلكترونات الموجودة في الجزيء العضوي، الذي لولا ذلك لكان نفوراً من الماء.

ونتيجة لذلك، فإن المادة العضوية، الموجودة في الرسوبيات (أكانت معلَّقة أو راسبة) وفي التربة بنسبة تساوي ما لا يزيد على 1%، يمكن أن تهيمن على خواص الامتصاز الخاصة بالأجناس العضوية الصغيرة المحايدة، وتجعل إسهامات الجزء المعدني مهملاً.

معاملات التوزُّع (Distribution coefficients)

في الحالة العامة، وفيما يخصّ المواد العضوية والمعدنية التي تَمتز، يُعطى تركيز التوازن للمادة في التربة أو الراسب C_s بالعلاقة:

$$C_s = f_{OM} \times C_{OM} + f_{MM} \times C_{MM} \quad (18.14)$$

C_{OM} و C_{MM} هما تركيزا المادة المنحلة في المادة العضوية والمادة المعدنية، و f_{OM} و f_{MM} هما نسبتا ذَيْنك المكوِّنين في كامل التربة أو الراسب. وفي كثير من الحالات التي تشتمل على عضويات محايدة، يكون التركيز الخاص بالمادة المعدنية C_{MM} صغيراً إلى حد يمكِّن من اختزال المعادلة إلى:

$$C_s = f_{OM} \times C_{OM} \quad (19.14)$$

تنطوي العلاقة الأخيرة على أن المادة العضوية المنحلة التي تحتفظ بها المادة الصلبة هي مادة عضوية كلياً.

معامل التوزُّع بين الأوكتانول والماء

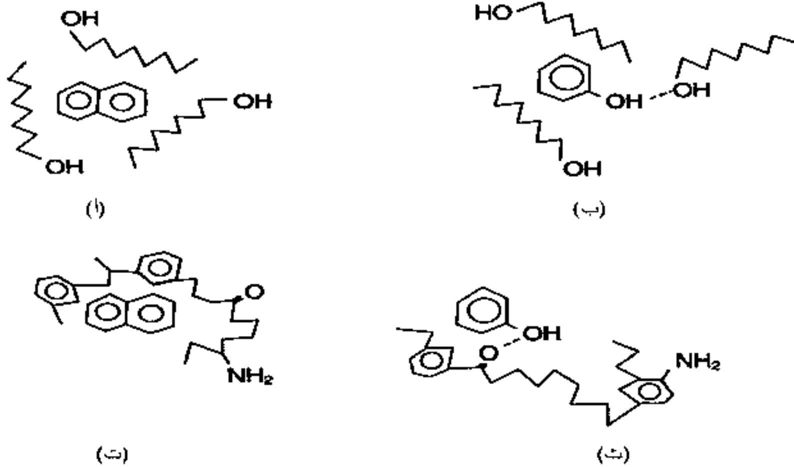
(The octanol–water partition coefficient K_{OW})

يمكننا الآن الانتقال إلى تحرِّي معاملات التوزُّع التي تُستعمل لوصف العلاقات بين الأجناس المنحلة والمُمتَصَزة. الأوكتانول (في الواقع الأوكتانول المتعدد الجزيئات $CH_3(CH_2)_7OH$) هو مذيب أليف للدهون والماء amphiphilic، أي إنه يتصف بخواص ألفة الماء والنفور منه. بذا يكون الماء قابلاً جداً للانحلال في المذيب (بنسبة مولية تساوي 0.25) في حين أن قابلية انحلال الأوكتانول المتعدد الجزيئات في الماء أقل كثيراً (نسبة مولية تساوي 8×10^{-5}). إن صفة ألفة الدهون والماء تعطي الأوكتانول المتعدد الجزيئات مقدرة على الحل لا تختلف عن تلك الخاصة بالغرويات الدُّبالية وغيرها من الغرويات العضوية الطبيعية (الشكل 15.14) من حيث إنها تمتلك مقدرة على الاقتران بكلٍّ من المركبات المستقطبة وغير المستقطبة.

هنا يوفِّر معامل التوزُّع بين الأوكتانول والماء K_{OW} أداة مفيدة للتنبُّؤ بسلوك توزُّع مادة عضوية نفورة من الماء بين الانحلال فيه والامتصاز من قبل مادة عضوية موجودة معه، هي الأوكتانول. يُعرَّف المعامل K_{OW} بـــ:

$$K_{OW} = \frac{C_O}{C_{aq}} \qquad (20.14)$$

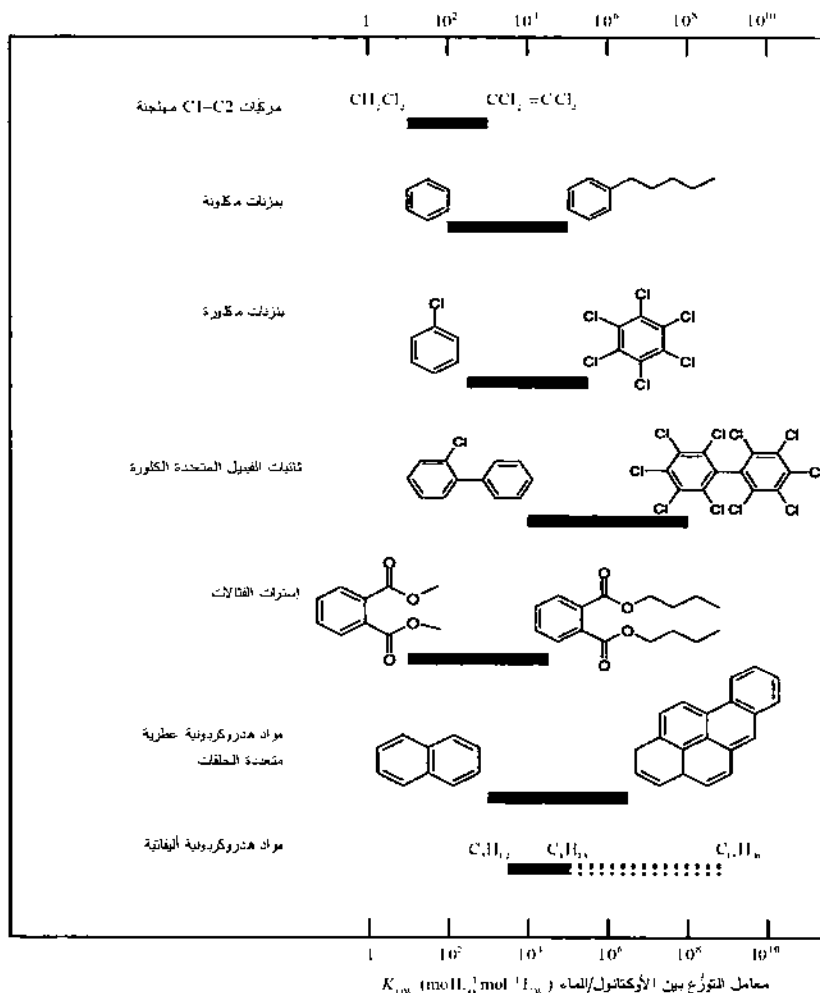
C_O هي قابلية الانحلال المولية للمادة في الأوكتانول في حالة التوازن، و C_{aq} هي قابلية الانحلال النظيرة في الماء. يُري الشكل 16.14 مجالات قيم K_{OW} للفئات المختلفة من المركَّبات العضوية (التركيبية عادة). ويغطي هذا المجال أكثر عشر مراتب كِبَر، ويمكن التنبُّؤ منه بعدة خصائص كمية. فقيم K_{OW} الصغيرة، التي تفضل الطور المائي، من الخواص المميزة للكتلة المولية المنخفضة والأجناس التي تحتوي على الأكسجين، في حين أن المواد الهدروكربونية أو المركَّبات ذات نسب الكربون: أوكسجين الكبيرة، وخاصة تلك ذات الكتلة المولية الكبيرة، تتصف بقيم كبيرة لـــ K_{OW} وتميل نحو الاقتران بالمادة العضوية المعلّقة أو الراسبة في البيئة المائية.



الشكل 15.14: تمثيل قابلية الأوكتانول المتعدد على جعل كل من (أ) الجزيئات غير المستقطبة (نافتالين) و (ب) المستقطبة (فينول) قابلة للانحلال. و (ت) و (ث) هما تمثيلان مشابهان يُريان كيف أن جزءاً من جزيء دُبالي يمكن أن يتفاعل مع نفس الأجناس. ينزع الجزء النفور من الماء من الأوكتانول والمادة الدُّبالية إلى الاقتران بالمنحلات العضوية النفورة من الماء، في حين أن الربط الهدروجيني والتأثيرات المتبادلة الأخرى تفضل التفاعل مع مجموعات مستقطبة يمكن أن تكون موجودة على تلك المنحلات.

باختصار، تنطوي قيم K_{OW} الكبيرة على نزوع المنحل العضوي إلى الاقتران بطور عضوي صلب، في حين أن القيم الصغيرة توحي بأن المنحل سوف يبقى في

المحلول. ويمكن تقدير معاملات تقسيم الأوكتانول والماء بالحساب، ويمكن أيضاً قياسها في التجارب المخبرية (انظر المسألة 10.14). وثمة جداول[2] لكثير من المركّبات أيضاً. ويمكِّن استعمال K_{OW} بالمعنى النسبي من إجراء تنبُّؤات نوعية ومقارنات بخصوص السلوك البيئي لمركّبات مختلفة.



الشكل 16.14: مجال قيم معامل تقسيم الأوكتانول/ماء لفئات من المركّبات العضوية. اقتُبِس من:
René P. Schwarzenbach, Philip M. Gschwend and Dieter M. Imboden, *Environmental Organic Chemistry* (New York: Wiley, 1993).

---

[2] Y. B. Tewari [et al.], "Aqueous Solubility and Octanol/Water Partition Coefficient of Organic Compounds at 25.0 °C," *Journal* of *Chemical* and *Engineering Data*, vol. 27 (1982), pp. 451-454.

عوامل التركيز الحيوي (Bioconcentration factors)

التراكم الحيوي هو ظاهرة مفهومة على نطاق واسع تُراكِم بموجبها جميع أنواع المتعضيات، من المتعضيات المكروية حتى النباتات والدببة القطبية والحيتان، ملوِّثات كيميائية معينة في نُسُجها. وتتناول تلك المتعضيات الملوِّثات بآليات مختلفة تعتمد على نوع المتعضي والمادة الكيميائية الملوِّثة. وفي البيئة المائية، تستخلِص الآكلات المرشِّحة، ومنها الرخويات، المغذِّيات وكينونات كيميائية أخرى معها لا تُستقلب وتتراكم عادة في اللحم الطري أو القواقع الصلبة. وتستطيع المتعضيات المكروية والنباتات المائية والأسماك والحيوانات الأخرى التي تعيش في الماء أيضاً مُراكَمة المعادن والكيماويات العضوية القابلة للانحلال في الماء. وأحد مصادر القلق هو أن الكيماويات الممتصة يمكن أن تخضع إلى مزيد من المراكَمة والتركيز من قبل أجناس أخرى تستعمل المتعضيات الأصلية طعاماً لها. وفي النهاية، عند المستويات العليا من سلسلة الغذاء، يمكن لمقدار المادة الكيميائية المتراكمة أن يكون كبيراً إلى حد السمِّية.

المصطلحات المستعملة لوصف تناول المتعضيات للكيماويات

- تركيز حيوي. زيادة تركيز المادة الكيميائية ضمن المتعضي مقارنة بتركيزها في الوسط المحيط الذي تعيش فيه. على سبيل المثال، التركيز الزائد للملوِّث في الأسماك مقارنة بتركيزه في الماء.
- عامل التركيز الحيوي bioconcentration factor BCF. يُستعمل لتحديد مقدار تراكم الكيماويات كمياً في المتعضيات. وهو يساوي نسبة تركيز الملوِّث في المتعضي إلى تركيزه في الوسط المحيط.
- التراكم الحيوي. سيرورات تناول المتعضي للملوِّثات والاحتفاظ بها بطرائق متعددة. وهو يعتمد على معدَّل التناول مقابل معدل الإزالة (عبر البول أو البراز) وعلى تفكُّك المادة الكيميائية بسيرورات الاستقلاب.
- التضخُّم الحيوي. سيرورة أو سلسلة من السيرورات التي تؤدي إلى تزايد تركيز المادة الكيميائية حتى مستويات فرط تغذية ضمن سلسلة الغذاء أو شبكته.

يتصف الكثير من المركَّبات المكلوَرة بالاستقرار الكيميائي والحيوي، وبائتلاف الدهون نسبياً. ولذا تكون عرضة للتراكم في نُسُج المتعضيات الدهنية. على سبيل المثال، بيَّنت قياسات[3] أُجريت في عام 1989 في مصب نهر كلايد في غرب سكوتلندا لمركَّبات مكلوَرة مختلفة، ومنها ثنائيات الفينيل والمبيد الحشري ديلدرين dieldrin والـــ د.د.ت، أن تراكيزها في نُسج حيوان بلح البحر الطرية كانت أعلى بعدة مراتب كِبَر من التراكيز الموجودة في ماء المحيط. وفيما يخص الـــ د.د.ت، كان التركيز في الماء أقل من $1\,\mathrm{ng\,L^{-1}}$، في حين أن التركيز في حيوان بلح البحر وصل إلى $300\,\mu\mathrm{g\,Kg^{-1}}$. باستعمال أساس مشترك للكتلة نجد أن نسبة هاتين القيمتين تساوي $300\,000$، وتسمى هذه النسبة عامل التركيز الحيوي لتناول الـــ د.د.ت من قبل بلح البحر من الماء.

ثمة عادة علاقة بين معامل توزُّع الأوكتانول/الماء وقيمة عامل التركيز الحيوي. ومن الواضح أن تلك العلاقة تقوم على فكرة أن الأوكتانول يستطيع حل المركَّبات الأليفة للدهون بطريقة يمكن أن تكون لها علاقة بمقدرة مشابهة يتصف بها بعض أنواع النسيج الحيوي. وثمة مثال على ذلك في دراسة لملوِّثات عضوية كلورية مختلفة موجودة في الماء والأسماك والفقمة في بحيرة بيكال في شرق سيبيريا[4].

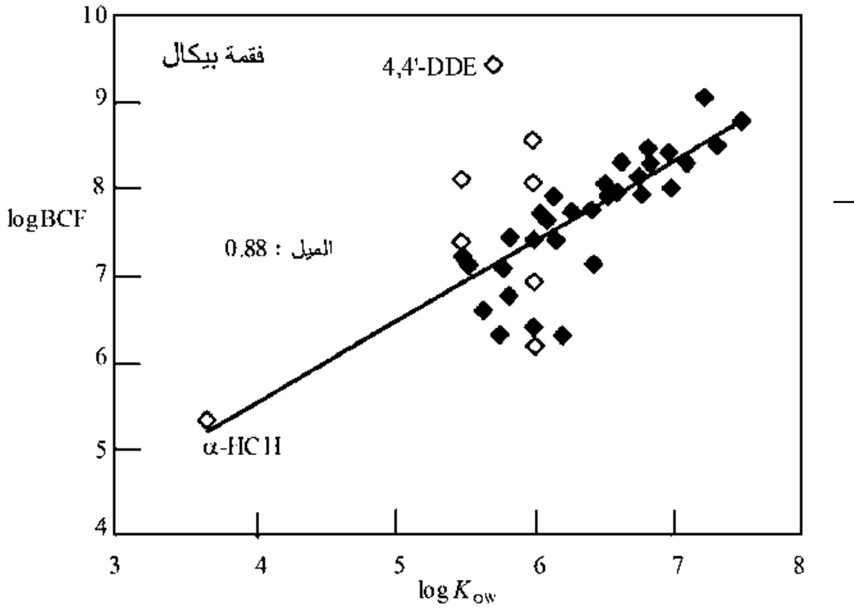
وتتصف المركَّبات المستقرة التي من قبيل الـــ د.د.ت والفينيلات المتعددة الكلوَرة بالتطاير إلى حد ما، وتستطيع الانتقال مسافات طويلة في الجو. ونتيجة لذلك تظهر في ماء المناطق التي لم تُستعمل فيها تلك المركَّبات مستويات ملحوظة منها، ونظراً إلى أنها نفورة من الماء، تتراكم حيوياً حتى مستويات علياً في النُسُج الدهنية للحيوانات التي تعيش في ذلك الماء. إن قيم عامل التركيز الحيوي BCF المعطاة في المرجع المشار إليه هي نسبة تركيز ($\mathrm{g\,kg^{-1}}$) المركَّبات المختلفة في دهن فقمة بيكال إلى تركيزها ($\mathrm{g\,L^{-1}}$) في الماء المحيط بها. وقد لوحظ ترابط معقول بين قيم $\log K_{\mathrm{OW}}$ الموجودة في الجداول وقيم $\log \mathrm{BCF}$ الخاصة بطيف واسع من العضويات الكلورية (الشكل 17.14). وتفيد هذا الترابطات في تقدير التناول الحيوي للمركَّبات المُهلجنة الأخرى التي تتوفَّر قيم K_{OW} لها. إلا أن ثمة قيوداً على مثل هذا الإجراء. يتبيَّن من الشكل أن قيمة BCF لبعض

[3] Andrew Porteous, *Dictionary of Environmental Science and Technology* (Chichester; New York: Wiley, 1992).

[4] J. R. Kuklick [et al], "Organochlorines in the Water and Biota of Lake Baikal, Siberia," *Environmental Science and Technology*, vol. 28 (1994), p. 37.

المركَّبات ليست محددة جيداً بواسطة الترابط. ففيما يخص الـ 4,4'-DDE، تساوي قيمة BCF المتنبَّأ بها نحو 10^7، في حين أن القيمة التجريبية تقارب 10^9.

لكن على وجه التقريب، يُصبح التركيز الحيوي للجزيئات العضوية الصغيرة هاماً ومصدراً للقلق عندما تزيد قيمة BCF على 10000.



الشكل 17.14: الترابط بين معامل توزيع الأوكتانول والماء وعامل التركيز الحيوي في فقمة بحيرة بيكال.

معاملات توزيع أخرى تُستعمل لوصف التوزُّعات البيئية

(Other partition coefficients used to describe environmental distributions)

بغية تطوير نهج مفيد أكثر مباشرة ملائم لوصف سلوك المركَّبات العضوية في منظومات الماء والجسَيْمات الطبيعية، جرى تعريف معامل تقسيم آخر هو معامل التوزُّع بين المادة العضوية والماء K_{OM}. ووفقاً لما ذكرناه آنفاً بخصوص المنحلات العضوية المحايدة، تكون الجسَيْمات العضوية عادة أعلى أهمية بكثير من المواد المعدنية من حيث إزالة هذه المنحلات من المحلول.

وقد رأينا سابقاً أن تبسيطاً لمعادلة فرويندليش يُعطي علاقة تصف التوزُّع بين المادة الصلبة والماء من حولها:

$$K_{d}=\frac{C_{s}}{C_{aq}} \qquad (17.14)$$

C_{s} هو التركيز في المادة الصلبة مقدارا بـــ $mol\,Kg^{-1}$، و C_{aq} التركيز في المحلول المائي مقدَّراً بـــ $mol\,L^{-1}$. وفي الحالات التي يكون فيها المكوِّن العضوي للطور الصلب المساهم الرئيسي الوحيد في استهلاك المادة المنحلة، يكون $C_{s}=f_{OM}\times C_{OM}$، وتصبح العلاقة 17.14:

$$K_{d}=\frac{C_{OM}}{C_{aq}}\times f_{OM} \qquad (21.14)$$

يمكننا الآن تعريف معامل توزيع جديد بين الماء والمادة العضوية الطبيعية NOM في التربة أو الراسب أو المادة المعلَّقة:

$$K_{OM}=\frac{C_{OM}}{C_{aq}} \qquad (22.14)$$

لذا يكون:

$$K_{d}=f_{OM}\times K_{OM} \qquad (23.14)$$

ومن العلاقة 17.14:

$$C_{s}=f_{OM}\times K_{OM}\times C_{aq} \qquad (24.14)$$

يوجد لكل تركيب محدَّد من التربة (أو الراسب) والمادة العضوية المنحلة فيها قيمة لـــ K_{d} خاصة به. إلا أنه تبيَّن أن قيم K_{OM}، الخاصة بكيماويات معينة، ثابتة نسبياً (ضمن حدود ± 0.3 من واحدة $\log K_{OM}$) لأنواع كثيرة مختلفة من الرواسب والتربة. وهذا يؤكِّد وجود درجة كبيرة من التشابه في طبيعة المادة العضوية الصلبة، التي هي بمعظمها مادة دُبالية، الموجودة في كثير من الحالات البيئية. لذا من المفيد جدولة قيم K_{OM} وإعلانها لأنه يمكن تطبيقها في كثير من الحالات في العالم. والمثال التالي يوضِّح بعض السمات المفيدة لهذه المفاهيم.

المثال 4.14 **العلاقة بين K_d و K_{OM}**

وُجِد أن قيمة K_{OM} الخاصة ببارا ثنائي كلور البنزن p-dichlorobenzene تساوي نحو 630. ويمكن حساب معامل التوزُّع لتربة تحتوي على 1.6% من مادة عضوية وفقاً لما يلي:

$$K_d = f_{OM} \times K_{OM}$$

$$K_d = (1.6/100) \times 630 = 0.016 \times 630$$

$$K_d = 10$$

هذا يعني أنه إذا انسكب 100 ليتر من ماء يحتوي على 5 ppm من ثنائي كلور البنزن على تربة جافة حجمها يساوي $0.2\,m^3$، توزَّع الماء في حالة التوازن وفقاً للحساب التالي.

المثال 5.14 **توزيع ثنائي كلور البنزن بين التربة والماء الموجود فيها**

تساوي كتلة ثنائي كلور البنزين: $5\,mg\,L^{-1} \times 100\,L = 500\,mg$

وتساوي كتلة التربة: $0.2\,m^3 \times 1200\,kg\,m^{-3} = 240\,kg$

(تساوي كثافة التربة عادة $1200\,kg\,m^{-3}$. انظر الفصل 18).

إذا كانت كتلة ثنائي كلور البنزن في التربة تساوي بعد التوازن X مقدَّرة بــ mg، نتَج:

$$K_d = \frac{C_s}{C_{aq}} = \frac{X/240}{(500 - X)/100} = 10$$

$$X = 480\,\text{mg}$$

لذا يُمتَز $480\,\text{mg}$ في التربة ويكون تركيز ثنائي كلور البنزين فيها: $480\,\text{mg} \div 240\,\text{kg} = 2.0\,\text{ppm}$.

ويبقى $20\,\text{mg}$ في الماء، ويكون تركيز ثنائي كلور البنزين فيه: $20\,\text{mg} \div 100\,\text{L} = 0.20\,\text{ppm}$.

وفي حالة انسكاب الماء على تربة مختلفة تحتوي على 2.5% من مادة عضوية، يصبح $K_d = 16$، ويصبح تركيز ثنائي كلور البنزن في التربة 2.0 ppm، وفي الماء 0.13 ppm.

لقد أشرنا آنفاً حين مناقشة وظيفة K_{OW} أن الأوكتانول يتصف بمعنى ما بخواص تجعل منه ممثِّلاً جيداً للمادة الدُّبالية في منظومة الماء والجسَيْمات. لذا يمكن أن نتوقَّع وجود علاقة بين K_{OW} و K_{OM}. وقد جرى وضع علاقات لوغاريتمية تجريبياً[5] بينهما من الصيغة التالية:

$$\log K_{OM} = a \log K_{OW} + b \qquad (25.14)$$

وربما كان من المفاجئ أن تُري صيغة واحدة من المعادلة 25.14 ترابطاً جيداً بين موسِطين لطيف واسع من الأصناف الكيميائية. وقد استعمل كاريكهوف[5] (Karickhoff) هذه العلاقة مع الثابتين المبيَّنين في العلاقة التالية:

$$\log K_{OM} = 0.82 \log K_{OW} + 0.14 \qquad (26.14)$$

من أجل مواد هدروكربونية عطرية متنوعة، ومواد هدروكربونية مُكلوَرة، وتريازين الكلور chloro-S-triazine، و الفينيلويات phenylureas. وكانت قيمة معامل الترابط عموماً $r^2 = 0.93$. حتى إنه يمكن إيجاد ترابط أفضل حين استعمال معادلة ذات ثابتين مختلفين لكل صنف من المركَّبات.

---

[5] Samuel W. Karickhoff, "Semi-empirical Estimation of Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments and Soils," *Chemosphere*, vol. 10, no. 8 (1981), pp. 833-846.

النقطة الرئيسية 6.14 المعادلة الثانية التي تصف الامتزاز هي علاقة فرويندليش التي تُستعمل غالباً لوصف احتفاظ غرويات التربة والرواسب والماء بالجزيئات العضوية الصغيرة. وقد أدى تبسيط علاقة فرويندليش إلى تعريف لعدد من ثوابت التوزُّع في حالة التوازن منها K_d و K_{OW} و K_{OM} و K_{OC}.

6.14 المادة الغروية في البيئة الطبيعية

(Colloidal material in the natural environment)

ثمة تنوع كبير من المكوِّنات الغروية في البيئات المختلفة. وتتصف بعض الغرويات بتوزُّع واسع المجال في شتى أنحاء العالم. وتتكوَّن غرويات أخرى ضمن ظروف خاصة، ووجودها هو دليل قاطع على تلك الظروف.

الغرويات التي تتكوَّن ضمن ظروف بيئية معينة

(Colloids formed under specific environmental conditions)

- بيئة قيمة عامل النشاط الإلكتروني (pE) العالية. ينحل الحديد والمنغنيز في الماء ضمن ظروف الاختزال على شكل حديد (II) ومنغنيز (II)، ضمن الظروف المؤكسِدة (pE عالية). إلا أن هذين العنصرين يتأكسدان لتكوين الغروانين $Fe_2O_3{\bullet}xH_2O$ و $MnO_2{\bullet}xH_2O$ اللذين يمكن أن يبقيا معلقين أو يترسبان تدريجياً لتكوين راسب. وفي المحيطات، تحصل هذه الظاهرة عند فتحات ماء ساخن تُطلِق دفقاً من سائل ذي محتوى كبير من الحديد والمنغنيز المُرجَعين. وعندما يدخل هذان الجنسان بيئة غنية بالأكسجين، تتحوَّل المعدنيات غير القابلة للانحلال إلى غروانات تترسب في النهاية وتدخل في بنية الراسب. وفي البحيرات والأنهار، تُشتق مقادير صغيرة من الحديد المُرجَع من مصادر مختلفة، منها مخلفات المناجم السائلة وفضلات عمليات التنقيب ومعالجة المعدنيات. وفي البيئة المائية المؤكسدة، تتكوَّن ثانية الأكاسيد المائية الغروية.

- بيئة قيمة pE المنخفضة. ضمن ظروف الإرجاع، وخاصة في مياه البحر، تحصل سيرورة هي من حيث الجوهر معكوس السيرورة المذكورة آنفاً. تتضمن هذه البيئات رواسب في المياه العميقة حيث يكون المصدر الوحيد للأكسجين في الماء مجاوراً مباشرة لسطح الراسب. وإذا احتوى الراسب على مواد مُرجِعة من قبيل المواد العضوية، استُهلك الأكسجين واصبحت البيئة فقيرة به. فتُرجَع أكاسيد الحديد (III) والمنغنيز (IV) غير القابلة للانحلال في الماء إلى الحديد (II) والمنغنيز (II)، وهما أشد قابلية للانحلال في الماء. وتُرجَع في نفس الوقت الكبريتات الوفيرة في مياه البحر، والموجودة بمقادير أقل في الماء العذب، إلى كبريتيد. ونتيجة لهاتين السيرورتين المتزامنتين، تترسب كبريتيدات الحديد والمنغنيز الغروية من المحلول، ولذا توجد في الرواسب الفقيرة بالأكسجين. أما تفاعلات الإرجاع فهي من منشأ حيوي مكروي، وسوف نناقشها في الفصل القادم.

- بيئة قيمة pH المنخفضة. عندما تتلاقى المياه التي تحتوي على مادة عضوية منحلة مع بيئة حمضية، يترسب حمض الدُّبال غير القابل للانحلال في الحموض من المحلول على شكل راسب غروي. أما الرواسب التي تترسَّب في حالات أخرى فتحتوي على مادة عضوية بكميات وتراكيب شديدة الاختلاف. وفي البحيرات ومناطق سواحل المحيطات، يمكن للرواسب أن تحتوي على ما بين 1% وأكثر من 20% من المادة العضوية التي يأتي كثير منها على شكل مادة جسَيْمية من مصادر على اليابسة. وتوجد منها مقادير أقل مطمورة ضمن رواسب أعماق المحيطات. وتتكوَّن مركَّبات عضوية في الماء أيضاً. ويعتمد نمو كل من المتعضيات المكروية والمتعضيات التي هي أكبر على المغذِّيات والطاقة المتولِّدة من مكوِّنات منحلة في الماء ومن ضوء الشمس. وبعد اكتمال دورة حياة المادة العضوية المتبقية، تكوِّن جزءاً من الجسَيْمات التي تبقى معلَّقة أو تغوص إلى قعر البحيرة أو المحيط. وفي أثناء مرورها عبر عمود الماء وفي أثناء وجودها في الرواسب، يحصل تفكُّك وإعادة تركيب فتتكوَّن مركَّبات أخرى، منها المكافئات المائية للمادة الدُّبالية الموجودة على اليابسة. وغالباً ما يمكن تحديد أصل المواد الدُّبالية الموجودة في الرواسب لأن مادة اليابسة، على سبيل المثال، تحتوي على جزء كبير من الوحدات الجزئية العطرية، وهي أشد أكسدة، ولذا تحتوي على

تركيز من المجموعات الوظيفية الحمضية أعلى مما تحتوي عليه المادة الدُّبالية المتكوِّنة محلياً في البيئة المائية (وخاصة البحرية).

- بيئة قيمة pH العالية. تُشاهد كربونات الكالسيوم غالباً على شكل غروانات في البيئة القلوية، ومنها تلك المؤقتة الوجود.

يوضِّح المثال التالي آلية تتكوَّن بها مادة من هذا القبيل.

المثال 6.14 **قابلية انحلال كربونات الكالسيوم في الماء**

يساوي عامل حموضة ماء ضحل مفرط التغذية pH=7.20، وفيه $[HCO_3^-] = 1.06\times10^{-3}\ mol\,L^{-1}$ و $[Ca^{2+}]=1.5\times10^{-3}\ mol\,L^{-1}$. وهذه خواص مميِّزة للبحيرات الموجودة في مناطق تحتوي فيها القاعدة الصخرية والرواسب على حجر الجير. ضمن هذه الظروف:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_{a2}\times[HCO_3^-]}{[H^+]} = \frac{4.7\times10^{-11}\times1.06\times10^{-3}}{6.3\times10^{-8}} = 7.9\times10^{-7}\ mol\,L^{-1}$$

وتساوي حصيلة التفاعل:

$$Q_{sp} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 7.9\times10^{-7}\times1.5\times10^{-3} = 1.2\times10^{-9}$$

وهي أقل من $K_{sp} = 5\times10^{-9}$. ونظراً إلى أن حصيلة التفاعل أصغر من ناتج الانحلال، فإن ذلك يدل على أن $CaCO_3$ قابلة للانحلال بقدر كافٍ لعدم ترسُّبها.

يبلغ إنتاج الكتلة الحيوية في البحيرات المفرطة التغذية (معبَّراً عنه بكمية الكربون الموجودة فيها) في أيام الشمس الساطعة غالباً نحو $1000\text{-}2000\ mg\ Carbon\ m^{-2}\ d^{-1}$. افترض أن معدَّل الإنتاج حالياً يساوي $1700\ mg\ Carbon\ m^{-2}\ d^{-1}$. وافترض أن هذا

الإنتاج يحصل في الخمسين سنتيمتراً العليا من عمود الماء حيث تكون أشعة الشمس أشد ما يمكن.

عند $pH = 7.20$، يكون معظم الكربونات بصيغة كربونات الهدروجين، ويمكن وصف التركيب الضوئي الطحلبي بالتفاعل التالي:



$$HCO_3^- + H_2O \xrightarrow{\hbar\nu} \{CH_2O\} + OH^- + O_2 \qquad (27.14)$$

المثال 7.14 **مفعول التركيب الضوئي في قابلية كربونات الكالسيوم للانحلال**

في أثناء عملية التركيب الضوئي ضمن الحجم المعرَّف آنفاً (أي حجم الخمسين سنتيمتراً العليا من عمود الماء المساوي $1\,m^2 \times 0.5\,m$)، يساوي مقدار كربونات الهدروجين المستهلكة (وأيونات الهدروكسيد الناتجة):

$$1700\,mg \times 1\times10^{-3}\,g\,mg^{-1} / 12\,g\,mol^{-1} = 0.142\,mol$$

لذا تساوي تغيُّرات التركيز المولي لهذين الجنسين:

$$0.142\,mol / 500\,L = 2.8\times10^{-4}\,mol\,L^{-1}$$

وبغية تحديد كيفية تأثير ذلك في كيمياء الماء، علينا حساب تراكيز الأجناس الأخرى قبل وبعد إنتاج الكتلة الحيوية:

$$[H_3O^+] = 6.3\times10^{-8}\,mol\,L^{-1}$$

$$[HCO_3^-] = 1.06\times10^{-3}\,mol\,L^{-1}$$

$$[CO_2] = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{K_{a1}} = \frac{6.3\times10^{-8}\times1.06\times10^{-3}}{4.5\times10^{-7}}$$

$$=1.5\times10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

ومن المثال 6.14،

$$[CO_3^{2-}]=7.9\times10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

لقد استُهلك $2.8\times10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$ من كربونات الهدروجين، أما الـــ $2.8\times10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$ من الهدروكسيد الناتج فهي كافية للتفاعل مع جميع ثاني أكسيد الكربون المائي وإنتاج كمية مكافئة من كربونات الهدروجين. وتُحوِّل الكمية الإضافية التي تساوي $1.3\times10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$ من الهدروكسيد نفس المقدار من كربونات الهدروجين إلى كربونات. وتكون النتيجة النهائية لهذه التفاعلات ما يلي:

$$[CO_3^{2-}]=1.3\times10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[HCO_3^-]=1.06\times10^{-3}-2.8\times10^{-4}+1.5\times10^{-4}-1.3\times1^{-4}$$

$$=8.0\times10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[H_3O^+]=\frac{[HCO_3^-]K_{a2}}{[CO_3^{2-}]}=\frac{8\times10^{-4}\times4.7\times10^{-11}}{1.3\times10^{-4}}$$

$$=2.9\times10^{-10}\ \text{mol L}^{-1}$$

وهذه قيمة توافق قيمة لـــ pH تساوي 9.54. وضمن الظروف الجديدة:

$$Q_{sp}=1.3\times10^{-4}\times1.5\times10^{-3}$$

$$=2.0\times10^{-7}$$

أي إن $K_{sp}=5\times10^{-9}>Q_{sp}$. ونظرا إلى تجاوز الناتج من كربونات الكالسيوم الآن ما يمكن أن ينحل في الماء، فإن كربونات الكالسيوم غير المنحلة تترسب من الماء.

هذه هي السيرورة الكيميائية الحيوية الجيولوجية التي تتكوَّن بواسطتها كميات كبيرة الكلسايت الغروية في البحيرات وتصبح في النهاية ركاماً ضخماً من حجر الجير الراسب.

تقترن هذه الظاهرة بتركيب الكتلة الحيوية في الماء أثناء النهار. وهي، إضافة إلى إدخالها تبدُّلات في كيمياء الكربونات، ترفع قيمة pH كثيراً. وفي الليل لا يحصل تركيب ضوئي وتنخفض قيمة pH، ويكون تفكُّك كربونات الكالسيوم حينئذ بطيئاً، ولذا يبقى معظمها معلَّقاً أو يترسَّب إلى القاع.

ويؤدي ترسُّب بقايا (حطام) بعض العوالق، وإلى حد أقل عظام الأسماك وقواقع القشريات، إلى تكوُّن كربونات الكالسيوم والسليكا ومقادير صغيرة من المعدنيات الأخرى.

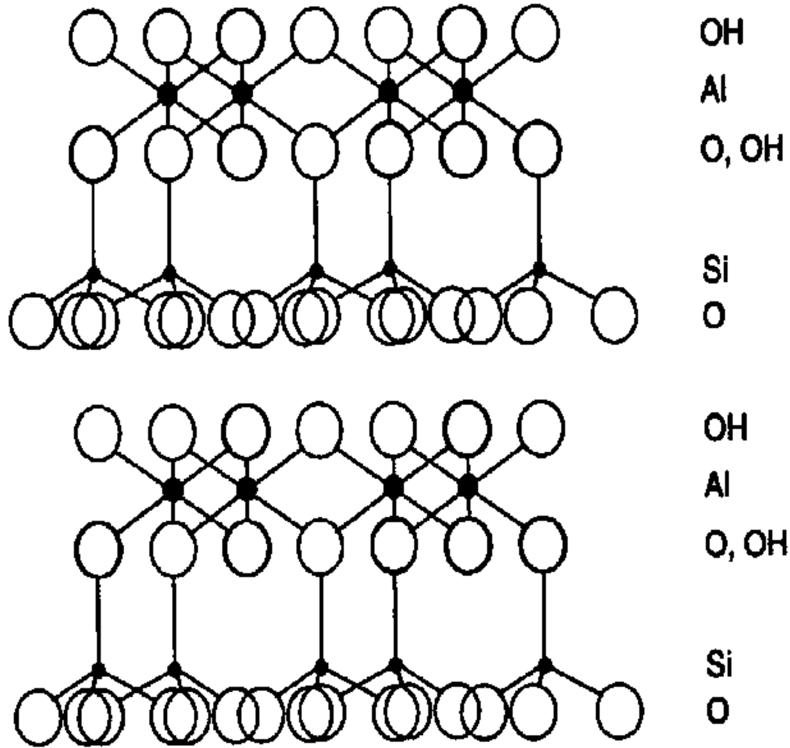
النقطة الرئيسية 7.14 تأتي المادة الغروية الموجودة في الماء من مصادر على اليابسة أو تتكوَّن محلياً. وقد شوهد تنوُّع من تراكيب الغروانات تبعاً للبيئة التي تكوَّنت فيها.

معدنيات الصلصال (Clay minerals)

تكوَّنت أنواع الغروانات الأربعة المذكورة، وهي أكاسيد الحديد والمنغنيز المُميَّهة ومعدنيات الكبريتيد والمادة العضوية ومعدنيات الكربونات، في بيئات معينة، وما زالت تتكوَّن فيها، إلا أن ثمة فئة خامسة من الغروانات موزَّعة على نطاق واسع في كل مكان من العالم تقريباً. وتتألَّف هذه الفئة من معدنيات الصلصال التي تمثِّل مجموعة من معدنيات سليكات الألمنيوم ذات البنية الشبكية الطبقية. وهذه المجموعة برمّتها هي نواتج تكوَّنت بمفعول العوامل الجوية السطحية الفيزيائية والكيميائية في المعدنيات الرئيسية. ومنشؤها هو اليابسة عادة، وهي تنتقل إلى البيئات المائية على شكل مادة متفتتة بواسطة المياه الجارية أو الريح أو الأنهار الجليدية.

تتصف المعدنيات الصلصالية (التي تسمى أيضاً السليكات الصفيحية phyllosilicate) بسِمة بنيوية مشترَكة هي رباعي وجوه SiO_4 مرتبطة معاً في بنية

مستوية بثلاث من ذرات الأكسجين. والصفيحة المتكوِّنة بهذه الطريقة ترتبط بعدئذ، بواسطة ذرة أكسجين إضافية، مع وحدات ثمانية الوجوه من الألمنيوم التي تحيط بها ست مجموعات من الأكسجين أو الهدروكسيل. وتكوِّن الطبقات الرباعية والثمانية الوجوه معاً ما يُسمى بنية طبقية 1:1 من الصلصال المعدني. وهذه بنية مميِّزة لعدة معدنيات صلصالية منها الكاولينايت Kaolinite (الشكل 18.14).

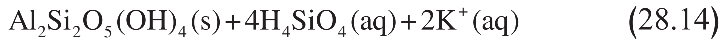


الشكل 18.14: البنية البلورية للكاولينايت. تتألف كل صفيحة من رباعي وجوه سليكون- أكسجين مرتبط مع طرف صفيحة ثماني وجوه ألمنيوم- أكسجين لتكوين طبقة 1:1. وتصطف رباعيات الوجوه على شكل أزواج، وتوصف الصفيحة بأنها من نوع ثنائي رباعيات الوجوه. والمسافة بين صفيحتين في الكاولينايت تساوي نحو 0.7 نانو متر.

يوجد الكاولينايت وغيره من المعدنيات الصلصالية، التي تنجم عن عوامل الحت الطبيعية في المعدنيات الرئيسية، غالباً في الماء والرواسب والتربة، ويوجد أيضاً على شكل جسَيْمات صغيرة جداً ضمن مجال مقاسات الغروانات. ويُشتق الكاولينايت من فِلِسبار الأورتوكلاز (orthoclase feldspar) في التفاعل التالي الذي يمثِّل سيرورة شديدة البطء لا تحصل إلا على مدى أحقاب جيولوجية:



$$2KAlSi_3O_8(s) + 2H_3O^+(aq) + 7H_2O \rightarrow$$



$$Al_2Si_2O_5(OH)_4(s) + 4H_4SiO_4(aq) + 2K^+(aq) \qquad (28.14)$$

في هذه المعادلة، يمثِّل $KAlSi_3O_8(s)$ الأورتوكلاز، ويمثِّل $Al_2Si_2O_5(OH)_4(s)$ الكاولينايت. يُزال الـ $H_4SiO_4(aq)$ والـ $K^+(aq)$ بواسطة المحلول أثناء سيرورة الحت الطبيعية.

تنشأ مقدرة الكاولينايت على الامتزاز الكهرساكن من شحنته السالبة التي تنجم عن عاملين:

- تترك الروابط المكسورة على حواف الوحدات ذرات أكسجين مع شحنة سالبة زائدة قيمتها تابعة لعدد تلك الذرات المكشوفة، ويعتمد ذلك العدد على مقاس جسَيْم الصلصال.

- والمصدر الثاني، وهو أقل أهمية عادة، هو تفكُّك مجموعات $OH-$ تتوضَّع في الطبقة الثمانية الوجوه. وهذه ظاهرة تعتمد على قيمة pH.

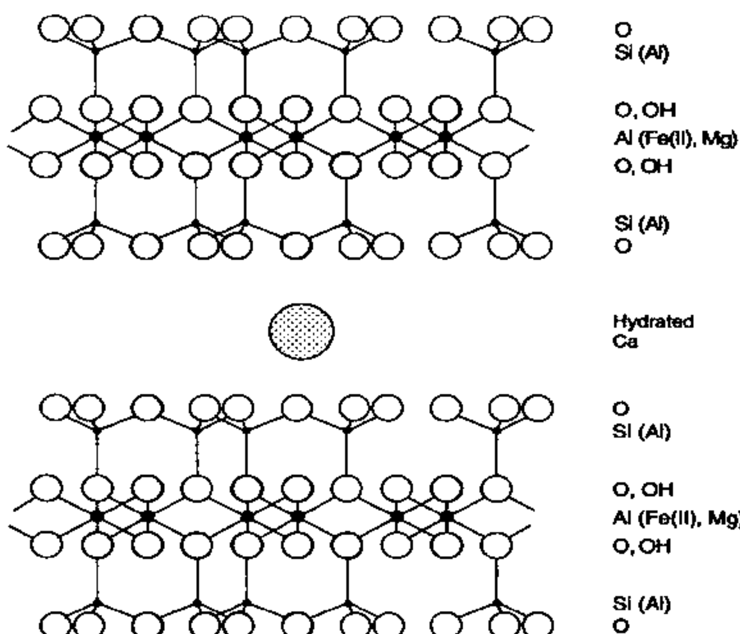
وتتوازن الشحنات السالبة المتولِّدة بهاتين الطريقتين بأيونات موجبة تُمسك بها قوى كهرساكنة عند سطح المادة المعدنية في المحلول المحيط بها، وتقع مقدرة الكاولينايت الكلية على مبادلة الشحنات الموجبة (CEC) في المجال $3\text{-}15\,cmol(+)\,kg^{-1}$.

أما المادة المعدنية الصلصالية الثانية فهي المونتموريلّنايت (montmorillonite) (تسمى سمكتيات (smectite) أيضاً)، وهي واحدة من فئة السليكات الصفيحية 2:1 (الشكل 19.14). وقد سُمِّيَت هذه الفئة بهذا الاسم لأن الطبقات تتألف من صفيحة ألمنيوم ثمانية الوجوه محشورة بين صفيحتي سليكا رباعيتي الوجوه. وتتكوَّن شحنة سالبة على المونتموريلّنايت بالعاملين المذكورين آنفاً، إضافة إلى عامل ثالث مهيمن أيضاً:

- تنجم كمية كبيرة من الشحنة السالبة عن التعويض بالألمنيوم عن ذرات السليكون في الطبقات الرباعية الوجوه، وهو تعويض يحصل بقدر محدود ويتصف بأنه متماثل الشكل، وبالحديد (II) أو المنغنيز عن الألمنيوم في الطبقة الثمانية الوجوه الذي يحصل بقدر كبير. والنتيجة النهائية لهذه التعويضات، بثلاثة أيونات موجبة عن أربعة أيونات موجبة وبأيونين موجبين عن ثلاثة أيونات موجبة، هي تقليص الشحنة الموجبة، أي زيادة الشحنة السالبة. ونظراً إلى أن كثيراً من هذه الشحنة السالبة متوضِّع داخل الطبقة 2:1، فإن الأيونات الموجبة التي توازِنها ممسوكة على نحو ضعيف عند السطح، ولذا تكون سهلة المبادلة.

إن مقدرة المونتموريلّنايت على مبادلة الشحنات الموجبة CEC كبيرة جداً، وهي تغطي مجالاً يساوي $80\text{-}150\,\mathrm{cmol(+)\,kg^{-1}}$ (الشكل 19.14). ثمة ملخص لبنى وخواص هذه المعدنيات الصلصالية وغيرها في الشكل 20.14.

ويتضمن الجدول 6.14 قيم CEC للغرويات البيئية المختلفة، ومنها المعدنيات الصلصالية. والقيم المعطاة ضمن حاصرتين هي قيم وسطى يمكن أن تُستعمل في إجراء تقديرات خشنة لمقدرة مبادلة الأيونات الموجبة لعينات معينة. لا حظ أن قيم CEC الواردة في الجدول تنطبق على المادة الصلبة ذات المقاس الغرواني، أما إسهام المواد ذات المقاس الأكبر في خواص المبادلة.



الشكل 19.14: البنية البلورية للمونتموريلُّنايت. تتألف الصفيحة 2:1 من صفيحةٍ ثنائيةِ ثمانية الوجوه محشورةٍ ضمن صفيحتين رباعيتَيْ الوجوه. ثمة درجة كبيرة من تعويض أيونين موجبين عن Al^{+3} في الصفيحة الثمانية الوجوه، وهذا ما يؤدي إلى ظهور شحنة سالبة كبيرة في الصلصال. وتمكِّن المسافة الكبيرة بين الطبقات الإفرادية ($\sim 1.4\,nm$) الأيونات الموجبة المميَّهة، التي من قبيل الكالسيوم، من المبادلة بسهولة.

الجدول 6.14 المقدرة على مبادلة الأيونات الموجبة (CEC) لمواد بيئية مختلفة ذات مقاس غرواني(*)

المادة	مجال CEC (القيمة الوسطي) ($cmol\ (+)\ kg^{-1}$)
كاولينايت	3–15 (8)
هالُّوسايت hallosite	4–10 (8)
مونتموريلُّنايت	80–150 (100)
كلوريت	10–40 (25)
فرميكَليات vermiculite	100–150 (125)

أكاسيد حديد وألمنيوم مائية	~4
سليكات الكالسيوم	1−2 (2)
كوارتس	1−2 (2)
مادة عضوية	150−500 (200)

(*) معظم القيم من:

Peter W. Birkeland, *Pedology, Weathering, and Gomorphological Research* (New York: Oxford University Press, 1974).

المثال 8.14 **حساب قيمة CEC الكلية لراسب**

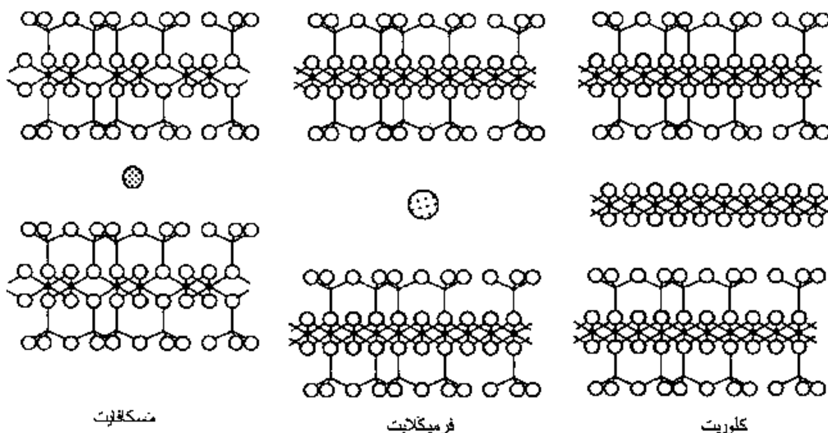
تحتوي مادة رسوبية على 8% من مادة عضوية وعلى 41% من معدنيات صلصالية. وتتكوَّن المعدنيات الصلصالية من 70% من الكاولينايت و30% من الكلوريت. ويمكن تقدير قيمة CEC الكلية وفق ما يلي:

$$0.08\times200 + 0.41\times0.70\times8 + 0.41\times0.30\times25 = 21\,\text{cmol}\,(+)\,\text{kg}^{-1}$$

أُخذت قيم CEC الإفرادية من الجدول 6.14: 200 للمادة العضوية، و8 للكاولينايت، و25 للكلوريت.

افتُرض في هذا الحساب التقريبي أن كل مكوِّن من مكوِّنات الراسب يُسهم في خواص مبادلة الأيونات الموجبة منفرداً، في حين أنه من المعروف أن التأثيرات المتبادلة فيما بين تلك المكوِّنات يمكن أن تغير هذه الخواص.

النقطة الرئيسية 8.14 المعدنيات الصلصالية هي صنف من معدنيات السليكات الغروية يوجد معلَّقاً في الماء والتربة والرواسب. وإحدى خواص المعدنيات الصلصالية الهامة هي مقدرتها على مبادلة الأيونات الموجبة التي تُحدَّد كمياً بالقياس.



الشكل 20.14: البنية البلورية لثلاثة معادن صلصالية. يشابه المَسكَفايت **muscovite** المونتموريلُّنايت، إلا أنه يحصل فيه تعويض أكثر بـ Al^{3+} عن Si^{4+} في الصفيحة الرباعية الوجوه، وتعويض أقل كثيراً في الصفيحة الثمانية الوجوه. ونتيجة لذلك، تُحتَجز الأيونات الموجبة الداخلية التي من قبيل البوتاسيوم، وتكون المسافة فيما بين الطبقات أصغر ($\sim 1.0\,nm$)، ولا ينتفخ الصلصال بسهولة حين تبليله. والفرميكَلايت **vermiculite** يشابه أيضاً المونتموريلُّنايت. وصفائحه الثمانية الوجوه هي من النوعين: ثنائي وثلاثي ثماني الوجوه. أما المسافة فيما بين طبقاته فهي كبيرة ($\sim 1.3\,nm$)، ويمكن مبادلة أيوناته الموجبة المميَّهة بسهولة. والكلوريت هو معدن صلصالي **2:1:1** ذو طبقة ثلاثيةِ ثمانية الوجوه محشورة بين طبقتي **2:1** عاديتين. وتساوي المسافة بين طبقتي **2:1** متجاورتين ($\sim 1.4\,nm$).

مراجع للاستزادة (Additional Reading)

1. Chiou, Cary T. *Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems*. Chichester: John Wiley and Sons, 2002.

2. Lyman, Warren J., William F. Reehl and David H. Rosenblatt. *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*. Washington, DC: American Chemical Society, 1990.

3. Macdonald, R., D. Mackay, and B. Hickie. "Contaminant Amplification in the Environment," *Environmental Science and Technology*, vol. 36 (2002), p. 457 A.

4. Schwarzenbach, René P., Philip M. Gschwend and Dieter M. Imboden. *Environmental Organic Chemistry*. 2nd ed. New York: Wiley, 2003.

5. Stumm, Werner. *Chemistry of the Solid-water Interface: Processes at the Mineral-water and Particle-water Interface in Natural Systems*. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1992.

مسائل (Problems)

1. بناء على ما تعرفه عن بنية المادة الدُّبالية، بيِّن سبب أرجحية امتلاكها شحنة سالبة صافية، لا شحنة موجبة.

2. بيِّن أن القيمة العددية للمَقدِرة على مبادلة الأيونات الموجبة CEC المقدَّرة بـــ cmol $(+)\ kg^{-1}$ هي نفس القيمة العددية حين استعمال الوحدات $meq\ 100\ g^{-1}$. ثمة شرح لذلك في الفصل 18.

3. تبيَّن أن قيمة CEC لعيّنة من راسب يحتوي على 47% من الصلصال و 3.2% من مادة عضوية تساوي $10.5\ cmol\ (+)\ kg^{-1}$. بافتراض أن قيمة CEC للمادة العضوية تساوي $210\ cmol\ (+)\ kg^{-1}$، بيِّن أن الصلصال يمكن أن يكون كاولينايت، لا مونتموريلّنايت.

4. تتكوَّن عيّنة من راسب في بحيرة من 23% من مادة عضوية و 77% من مادة معدنية، وتحتوي المادة المعدنية على 42% من معدنيات صلصالية و 24% من الطمي و 11% من الرمل. وتتألَّف المعدنيات الصلصالي من 90% من الكاولينايت و 10% من الهالّوسايت. احسب القيمة التقريبية للمقدرة على مبادلة الأيونات الموجبة مقدَّرة بـــ $cmol\ (+)\ kg^{-1}$.

5. من صيغ الفوسفور الموجودة في الرواسب ما يلي:

(أ) فوسفور عضوي،

(ب) أباتيت ($Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$ هي واحدة من صيغ هذه المادة المعدنية)،

(ت) مُمتَزة على أكاسيد حديد (III) مميَّهة،

(ث) مقترنة بمعدنيات صلصالية.

ما هو في رأيك مفعول pE الماء في قابلية انحلال كل من هذه الصيغ في الماء؟

6. (أ) استعمل الشكل 10.م1 لاقتراح الآلية التي يمكن بها للفوسفور أن ينطلق من رواسب مطمورة غنية بالحديد.

(ب) أُثبت في تجربة مخبرية أن الفوسفور يتحرر من الراسب في الظلمة[6]، ويتراكم فيه حين تعرُّضه للضوء. علِّل ذلك.

7. فسِّر سلوك الرصاص في منظومات التربة والماء بواسطة امتزاز لانغيور. ومن تجارب مخبرية استُعملت فيها مواد صلبة "محضة"، جرى تقدير القيم التالية لموسطات لانغيور:

للصلصال: $b = 3200\,\mathrm{L\,mol^{-1}}$

$C_{sm} = 4\times10^{-5}\,\mu g^{-1}$

للمادة العضوية: $b = 10\,000\,\mathrm{L\,mol^{-1}}$

$C_{sm} = 4\times10^{-4}\,\mu g^{-1}$

(أ) استعمل هذه القيم لحساب تركيز الرصاص القابل للانحلال في الماء (مقدَّراً بـــ $mg\ L^{-1}$ أو ppb) المتوازن مع صلصال يحتوي على رصاص ممتز نسبته تساوي 5 ppm، ومع مادة عضوية تحتوي أيضاً على رصاص ممتز نسبته

[6] P. A. Moore, Jr., K. R. Reddy, and D. A. Graetz, "Phosphorus Geochemistry in the Sediment-water Column of a Hypereutrophic Lake," *Journal of Environmental Quality*, vol. 20 (1991), pp. 869-875.

تساوي 5 ppm. كلا التركيزين في التربة هما التركيزان اللذان يتحققان في حالة التوازن.

(ب) استعمل معلومات هذا السؤال للتنبُّؤ بالحركية النسبية للرصاص (الذي ينبعث من احتراق البنزين) المتوضِّع على تربة جانبي طريق غنية بالصلصال، مقارنة بتلك الغنية بمادة عضوية.

8. ما هي الظروف التي تُختزل فيها معادلتا لانغيور وفرويندليش لتأخذا نفس الصيغة؟

9. يُستعمل التابع K_{OW} غالباً لوصف حركة المبيدات الحشرية العضوية في ماء مسامات التربة السطحية، ويُستعمل بمعدَّل أقل لوصف سلوك الملوِّثات العضوية للمياه الجوفية. علِّل ذلك.

10. إحدى طرائق تحديد قيمة K_{OW} هي طريقة رجّ الدورق، وفيها يوضع الجزيء موضوع الاهتمام في دورق يحتوي على أوكتانول وماء ويُهز حتى تحقيق التوازن، ثم يُقاس التركيز في كلا الطورين. لكن هذه الطريقة المباشرة تنطوي على مشكلتين تخصانها. لذا يجري تحديد K_{OW} بنَسْبِه إلى مدة الاحتفاظ به في سيرورة الفصل الاستشابي للسائل في الطور المعكوس (reverse phase liquid chromatography). اشرح أساس هذه الطريقة.

11. ينطوي الترابط بين K_{OW} و K_{OC} على أن الكربون العضوي في جميع أنواع التربة يتصف بنفس الخواص. ومن العلاقات الأخرى التي اقتُرحت الترابط بين K_{OC} والنسبة (N+O)/C لمادة التربة العضوية وبين K_{OC} ونسبة العطرية المئوية في الجزء العضوي من التربة. اقترح حالات يمكن لهذه الترابطات أن تكون فيها ملائمة.

الفصل الخامس عشر

السيرورات الحيوية المكروية

(Microbiological Processes)

المواضيع المشمولة

دور المتعضِّيات المكروية في تسهيل التفاعلات البيئية

- تصنيف المتعضيات المكروية
- سيرورات تفكُّك المادة العضوية
- دورة الكربون البيئية
- دورة النتروجين البيئية
- دورة الكبريت البيئية

لم نقم حتى الآن بالتمييز بين السيرورات البيئية الحيوية biotic واللاحيوية abiotic إلا تلميحاً. إن التفاعلات اللاحيوية هي تلك التي تحصل بوسائل فيزيائية و/أو كيميائية محضة. ويمكن لهذه التفاعلات أن تحصل حتى في بيئة عقيمة كلياً إنْ وُجدت. أما التفاعلات الحيوية فتتضمن مكوِّناً حيوياً. ويُعدُّ التركيب الضوئي، الذي تتحوَّل فيه أنواع الكربونات غير العضوية إلى صيغ كربون عضوية في النباتات الخضراء أو المتعضيات الأخرى، خير مثال للتفاعل الحيوي البيئي. وفي كثير من الحالات الأخرى، يشتمل المكوِّن الحيوي على متعضيات مكروية. وتتصف الكائنات الحية، المصنفة متعضيات مكروية، بأنها صغيرة جداً، وتقع مقاساتها غالباً في مجال المكرون، ولذا لا

تُرى بالعين المجردة. وهي توجد بأعداد كبيرة في كل مكان تقريباً: في الماء والتربة، وحتى في الهواء. وثمة من يقول أن الكتلة الكلية للمتعضيات المكروية الموجودة في الماء والتربة أكبر بكثير من كتلة جميع الحيوانات التي هي أكبر منها مجتمعة.

تؤدي المتعضيات المكروية (microorganisms) دوراً جوهرياً في تسهيل كثير من التفاعلات الكيميائية التي تحصل في البيئة الطبيعية. وأحد الأمثلة الشهيرة على ذلك سيرورة يتحوّل فيها أيون الأمونيوم إلى نترات في الماء أو التربة:



$$NH_4^+(aq) + 2O_2 + H_2O \rightarrow NO_3^-(aq) + 2H_3O^+(aq) \qquad (1.15)$$

يسمى تفاعل الأكسدة الهام هذا نترتة (nitrification). صحيحٌ أنه يمكن وصف النترتة بمعادلات كيميائية مباشرة، إلا أنها ليست تفاعلاً وحيد الخطوة، ولا تحصل كثيراً في مجال السيرورات الكيميائية اللاحيوية. وتساوي قيمة ΔG° لهذا التفاعل $-266.5\,\mathrm{kJ}$ ، وهذا ما يدل على أنه سيرورة عالية الأفضلية من حيث الخواص الثرموديناميكية. ومع ذلك، من المعروف أن المحلول المائي لكلور الأمونيوم، أو لمصدر آخر ما لأيونات الأمونيوم، مستقر حركياً بوجود الهواء، ولذا يمكن الاحتفاظ به سنوات كثيرة بدون أن يتأكسد. وهذا ليس صحيحاً في حالة الماء الطبيعي أو الماء الموجود في التربة، حيث تحصل أكسدة الأمونيوم بمعدَّل ملحوظ بسبب وساطة (mediation) المتعضيات المكروية. وقد استعملنا الكلمة "وساطة" هنا للدلالة على أن فئات معينة أو أنواعاً محددة من المتعضيات المكروية هي أمكنة تحصل فيها سيرورات الاستقلاب (metabolic process) التي تؤدي إلى التحويل الكيميائي الصافي المبيَّن في المعادلة. وغالباً ما تقوم إنزيمات معينة ضمن المتعضي المكروي بتحفيز التفاعل.

وفي حالة النترتة، بكتريا النتروسوموناز (Nitrosomonas) والنتروبكتر (Nitrobacter) هي التي تَستعمل أيون الأمونيوم كأساس (substrate) لعمليات الاستقلاب فيها التي تمكِّنها من العيش والنمو. وفي البيئة المهوَّاة، وبوجود تلك البكتريا، يتأكسد الأمونيوم بسهولة ليعطي نترات خلال بضعة أيام عادة.

وفيما يخص هذا التفاعل وكثير من التفاعلات الأخرى، تتحوَّل كيمياء البيئة عملياً إلى كيمياء المتعضيات الحيوية البيئية (environmental microbiology) التي تتضمن التفكُّك والتركيب، إضافة إلى تحويلات كيميائية أخرى. وتتضمن الأنواع الكيميائية التي

تشتمل عليها بوصفها متفاعلات تنوعاً كبيراً من مركَّبات الكربون الطبيعية وأنواعاً تحتوي على عناصر مغذِّية من قبيل النتروجين والفوسفور والكبريت، وحتى معادن من قبيل الحديد والمنغنيز.

في هذا الجزء من استقصائنا للكيمياء البيئية، سوف نقدم بعض المصطلحات الأساسية في علم الأحياء المكروية، ونتحرَّى الأوجه الشاملة لعدد من التفاعلات الهامة بيئياً التي تؤدي فيها المتعضيات المكروية دوراً رئيسياً. لكننا لن نستقصي بالتفصيل التحويلات الاستقلابية التي تحصل ضمن المتعضيات نفسها.

1.15 تصنيف المتعضيات المكروية

(Classification of microorganisms)

تسمى المتعضيات (organisms) السابحة في الماء عوالق (planktons). وتقسَّم العوالق إلى عوالق نباتية (phytoplankton) وعوالق حيوانية (zooplankton). والمتعضيات المكروية التي توجد في الرواسب أو عليها في قاع تجمُّع مائي تمثِّل جزءاً من أحياء الأعماق (benthos) وتسمى متعضيات الأعماق (benthic). وتُعتبر بيئة التربة أيضاً بيتاً لمجتمعات من المتعضيات المكروية.

ثمة عدة طرائق لتصنيف المتعضيات المكروية في الماء والتربة. وتتصف كل طريقة بأنها مفيدة في وصف سمات معينة ذات أهمية في دراسات الكيمياء البيئية. وسوف نبدأ بعرض تعريفات موجودة في بعض تلك الطرائق.

التصنيف القائم على نوع المتعضّي المكروي

(Classification based on phylum of microbe)

البكتريا **(Bacteria)**

رنما كانت البكتريا أكثر أنواع المتعضيات المكروية وفرة في كل من بيئتي الماء واليابسة. توجد البكتريا بمقاسات متنوعة وأقطار تقع في المجال 0.2-50 μm، إلا أن مقاسات معظمها تقل عن 5 μm. ونظراً إلى أنها تقع ضمن مقاسات الغرويات، تتصف بنسبة مساحة سطح إلى حجم كبيرة. ونظراً إلى إحاطة المحلول بها، توجد على سطوحها

مجموعات حمضية منزوعة البروتونات، ولذا تحمل شحنة سالبة في الظروف البيئية الشائعة. وثمة أنواع كثيرة من البكتريا تأخذ أشكالاً تختلف من الكروية إلى البيضوية والقضبانية. وهي تعيش في بيئات مختلفة، منها ما هو غني بالأكسجين (أكسجيني oxic أو هوائي aerobatic) وما هو خال من الأكسجين (عديم الأكسجين anoxic أو لاهوائي anaerobatic). وتحتاج البكتريا إلى مغذِّيات كيميائية متنوعة منها المغذِّيات الشائعة، ومن أمثلتها النتروجين والفوسفور والبوتاسيوم. ولتأمين مصادر الكربون اللازم لنموها، تقوم غالباً بتعديل جزيئات مسبقة التكوين تأخذها من مواد عضوية أخرى وتُضمِّنها في بنيتها.

ويعتمد عدد وطبيعة البكتريا على كثير من العوامل، منها درجة الحرارة وعامل الحموضة والتركيز الكهرليتي ووفرة الغذاء، وعلى درجة الرطوبة في حالة التربة. وفي الرواسب والتربة، يترابط عدد البكتريا مباشرة مع محتواهما من المادة العضوية، ويمكن لذلك العدد أن يأخذ قيماً من عدة ملايين حتى عدة مئات الملايين للغرام الواحد. ونظراً إلى مقاساتها الشديدة الضآلة، وباعتبار الكتلة أساساً، فإن حتى العدد الأكبر لا يمثِّل سوى 0.1% من كتلة المادة الصلبة الكلية. أما في عمود الماء، فإن عدد البكتريا يأخذ قيماً بين 5×10^4 و 5×10^7 للميلِّي ليتر تبعاً للمكان والفصل والموضع ضمن عمود الماء ووفرة الغذاء في الماء.

الفطريات (Fungi)

الفطريات fungi هي صنف من المتعضيات المكروية متنوع وواسع الانتشار، ويُعتقد عموماً أنها مقترنة كلياً تقريباً ببيئة اليابسة. هذا لأنها تفضل الأجواء الهوائية الجافة إلى حد ما عادة. ومع ذلك فإن الفطريات تحتل معظم الأجزاء الغنية بالأكسجين من الأحواض والبحيرات والأنهار والمحيطات. وهي توجد بصيغ ومقاسات كثيرة منها الأنواع متعددة الخلايا (الفطر مثلاً) السهلة الرؤية من دون تضخيم. وتحتاج الفطريات دائماً إلى مركَّبات جاهزة لتكون مصدراً للكربون. وحين استعمالها تلك الجزيئات من أجل نموها، تفكِّك المادة الأصلية وتُضمِّن الجزيئات المحوَّلة في بنيتها. لذا فإن الفطريات تؤدي دوراً هاماً في تفكيك الفضلات في التربة، وبذلك تكون حلقة أساسية من حلقات سلسلة التفاعلات التي تؤدي إلى تكوين المادة الدُّبالية. تسمى المتعضيات المكروية التي تعيش

على المادة العضوية المفكَّكة سابروفيت (saprophyte). وخلافاً للبكتريا، التي يفضل معظمها البيئات المعتدلة أو الضعيفة القلوية، فإن الفطريات تتكيَّف على نحو أفضل مع الظروف الحمضية.

يقل التركيز العددي للفطريات في التربة عادة بعدة مراتب كِبَر عن تركيز البكتريا، لكنْ نظراً إلى حجمها الأكبر، وباعتبار الكتلة أساساً، فإنها قد تكون أهم أنواع المتعضيات المكروية. ويتميَّز كثير من أنواع الفطريات ببنية فتيلية، ولذا تكون نسبة مساحتها السطحية إلى حجمها كبيرة جداً، برغم كبر مقاساتها الكلية.

الأكتينوميسيتات (Actinomycetes)

الأكتينوميسيتات (actinomycetes) هي صنف من المتعضيات الوحيدة الخلية. وفي إحدى مراحل نموها، تأخذ شكل فتيلة دقيقة متشعبة مشابهة لأشكال الفطريات. وفي مرحلة متأخِّرة، تكوِّن تجمُّعاً من أنواع مشابهة للبكتريا. وهي تعيش في كل من الماء واليابسة، وتفضل الأجواء المهوَّاة الجافة نسبياً على اليابسة. وهي أكثر انتشاراً في المناخات الدافئة، وكثيرة جداً في الأرض العشبية المدارية حيث تمثِّل نحو 30% من المتعضيات المكروية. أما في المناطق التي هي أكثر برودةً وابتلالاً، فإن نسبتها ضئيلة. وهي حساسة للحموضة وقادرة على تحمُّل الملح بتراكيز أعلى مما يتحمله كثير من البكتريا. وعلى غرار الفطريات، غالباً ما تنغمس الأكتينومايسيتات في سيرورات التفكيك في كل من الماء والتربة، وهي تُنتِج أيضاً المضادات الحيوية الطبيعية التي تحد من وجود المتعضيات المكروية إلى جانبها.

الطحالب (Algae)

الطحالب (algae) هي متعضيات تحتوي على اليخضور (الكلوروفيل chlorophyll)، وتختلف مقاساتها من مقاسات مكروية حتى بنى كبيرة شبيهة بالنبات. وهي وفيرة في نطاق المياه الدافئة في التجمُّعات المائية المفرطة التغذية وفي طبقة التربة السطحية الرطبة. وفي حين أن الفطريات والأكتينومايسيتات هي أصلاً مفكِّكات للبنى العضوية الموجودة، فإن الطحالب تعمل على إنتاج مادة عضوية جديدة، ولذا تؤدي دوراً هاماً في تحويل الكربونات اللاعضوية إلى صيغ عضوية. وبذلك تكون حلقة أساسية في

دورة الكربون في على الكرة الأرضية. وثمة دور هام آخر لها هو أنها تعمل وسيطاً في تثبيت اللاتكافلي للنتروجين (non-symbiotic nitrogen fixation).

وفي أثناء تحويلها الكربون اللاعضوي إلى مركَّبات عضوية، يجري تمثُّل مغذِّيات لاعضوية أخرى، وحتى أنواع غير مغذِّية، بغية بناء بنية الطحلب الجزيئية. ونظراً إلى أن الطحالب تُراكِم عناصر غير أساسية، فإنها تُستعمل أحياناً أدواتِ قياس بيئية تعطي القيمة الوسطى أو الكلية. فبمقارنة العناصر الموجودة في طحلب يعيش في ماء نظيف مع تلك الموجودة في طحلب يعيش في ماء ملوَّث، يمكن كشف مستويات عالية غير مألوفة من معادن من قبيل الرصاص أو الكادميوم أو الزئبق. وحين وجود قيم زائدة، فإنها تدل على وجود تركيز وسطي عال للملوِّث في الماء المحيط بالطحلب في أثناء فصل نموه.

تستطيع الطحالب التكيُّف مع مجالات واسعة من درجات الحرارة. فإضافة إلى وجودها في بحيرات وأنهار في جميع أرجاء الكرة الأرضية، فقد وُجِدت أيضاً في الجليد القطبي وفي الينابيع الحارة.

وحيدات الخلية (Protozoa)

وحيدات الخلية (protozoa) هي أبسط أنواع الحياة الحيوانية، وتقع مقاساتها عادة في المجال 5-50μm، وتوجد في الماء وعلى اليابسة. وهي تعيش في التربة ضمن أغشية رقيقة من الماء على سطوح جسَيْمات. وهي تؤدي دوراً هاماً في سيرورات المتعضيات المكروية التي تحصل في مرافق معالجة مياه الفضلات. وإضافة إلى حاجتها إلى كميات ملائمة من الرطوبة، فإنها تفضل العيش في مكان دافئ ($18\text{-}30^{o}C$) غني بالأكسجين يقع عامل حموضته بين 6 و 8، مع أنها تستطيع العيش ضمن المجال من 3 حتى 10. وباعتبارها مستهلكة للبكتريا والمتعضيات المكروية الأخرى (تسمى أحياناً المتوحِّشة أو الجارفة)، فإنها تضبط العدد الكلي للمتعضيات المكروية.

التصنيف القائم على الخواص البيئية
(Classification based on ecological characteristics)

- توجد أنواع مختلفة من المتعضيات المكروية في كل البيئات. ويتصف بعض أنواعها بأنه نشط، ويتصف البعض الآخر بأنه هاجع. ووفقاً لما أشرنا إليه سابقاً،

يعتمد عدد الأنواع المختلفة في أي وقت على كثير من الظروف البيئية. ففي حالة مستقرة من قبيل غابة ناضجة، تكون أعداد المتعضيات المكروية مستقرة أيضاً ومتوازنة مع المحيط، وتتحدَّد تلك الأعداد بوفرة الغذاء في البيئة المحلية وبخواصها الأخرى. وتوصف المتعضيات المكروية المعتادة التي تنتمي إلى منطقة معينة من هذا القبيل بأنها محلية.

- وإذا تغيرت الحالة البيئية بفيض من الغذاء الطازج، على سبيل المثال، أمكن لأنواع معينة من المتعضيات المكروية التي تستطيع الاستفادة من الحالة الجديدة أن تزدهر، على الأقل إلى أن تعود الحالة إلى الاستقرار. توصف هذه المتعضيات المكروية ذات الأعداد الشديدة التباين بأنها متعضيات دخيلة أو جلَب.

من أمثلة الحالة الأخيرة ما يحصل بعد أمطار غزيرة تغطي تجمُّعاً مائياً صغيراً فقيراً بالغذاء وتمده بكمية من المغذِّيات المنحلة في مياه السيول الآتية من الحقول المجاورة. في هذه الحالة الجديدة، يمكن للطحالب التي تستفيد من النترات أن تزدهر. إلا أن نمو عدد الطحالب يبقى مؤقتاً، وعندما تنتهي النترات، تعود الظروف إلى ما كانت عليه، مع كيمياء أكثر استقراراً للمتعضيات المكروية المحلية.

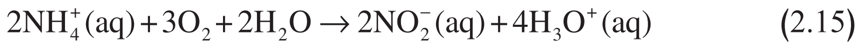
التصنيف القائم على مصدر الكربون

(Classification by carbon source)

تتألف مادة المتعضيات المكروية الإنشائية من جزيئات عضوية من قبيل الكربوهدرات والبروتينات والشحوم وغيرها مما يمثِّل الكربون نحو نصف كتلته الجزيئية. وتبعا للمتعضي المكروي، يمكن للكربون اللازم أن يأتي من مصادر عضوية أو لاعضوية. وعلى هذا الأساس يمكن تقسيم المتعضيات تبعاً لمصدر الكربون اللازم لتحقيق وظائفها وبناء أنواعها:

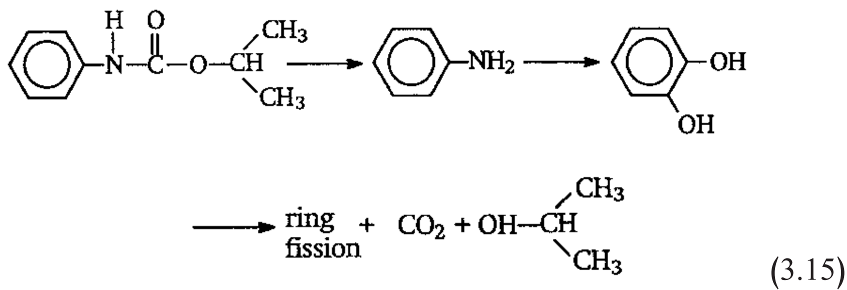
- المتعضيات المكروية الذاتية التغذية (autotrophs) هي متعضيات قادرة على النمو في وسط لاعضوي كلياً واستعمال أنواع الكربونات المتوفرة مصدراً وحيداً للكربون. لقد وصفنا هذه المتعضيات سابقاً بأنها منتِجة أو مركِّبة. ويمكن للكربونات أن تكون بصيغة ثاني أكسيد الكربون الجوي أو المائي، أو كربونات

الهدروجين أو الكربونات. وتُعتبر النباتات الخضراء (وهي متعضيات كبيرة طبعاً) ومعظم الطحالب وبعض البكتريا ذاتية تحويل الكربون. ويقسم هذا الصنف إلى فئات جزئية منها الذاتية التغذية ضوئياً (photoautotrophs)، والطحالب خير مثال لها، وهي تستعمل أشعة الشمس مصدراً لطاقة التركيب الضوئي. وفي المقابل ثمة المتعضيات الذاتية التغذية كيميائياً، وهي تستمد طاقتها من تفاعلات الأكسدة الكيميائية. ومعظم البكتريا هي من هذا النوع. وثمة أيضاً سوموناز النتروجين (nitrosomonas) وهي جرثومة تسهِّل الخطوة الأولى من النترتة بإمداد النتريت بطاقة يستخلصها من أكسدة الأمونيوم:



$$2NH_4^+(aq) + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 2NO_2^-(aq) + 4H_3O^+(aq) \qquad (2.15)$$

- المتعضيات غَيْرية التغذية (heterotrophy) التي تستعمل مركَّبات عضوية جاهزة مصدراً للكربون. تُعتبر هذه المتعضيات مفكِّكات أو مستهلكات لبقايا كائنات حية أخرى من قبيل بقايا النبات والحيوان في الماء والتربة وكثير من الفضلات العضوية. وتتضمن هذه الفئة الفطريات والأكتينومايسيتات ووحيدات الخلية ومعظم البكتريا. وثمة متعضيات مكروية أخرى هامة أيضاً من حيث قدرتها على تفكيك جزيئات عضوية تركيبية مثل المبيدات الحشرية العضوية. على سبيل المثال، يُسهِّل عدد من أنواع البكتريا التي من قبيل الأرتروبكتر (Arthrobacter) تفكيك مبيد الحشرات الكارباماتي (isopropyl-N-phenyl-carnamate).



(3.15)

يُقصد بـــ ring fission انشطاراً حلقياً. حينما يؤدي تفكُّك الجزيئات العضوية إلى منتجات لاعضوية من قبيل ثاني أكسيد الكربون والأمونيا والكبريتات، توصف السيرورات بأنها تفكيك كامل أو معدنة تامة.

التصنيف القائم على مصدر آخذات الإلكترون

(Classification by source of electron acceptor)

ينطبق هذا التصنيف على المتعضيات المكروية التي يمكنها تسهيل تفاعلات الاختزال والأكسدة. إن عمليات تفكيك المادة العضوية الموجودة في رواسب بحيرة، أو تربة غابة، أو مِكَبٍّ فضلات صلبة، أو محطة معالجة مياه الفضلات، تحصل جميعاً بواسطة سلاسل متنوعة من خطوات الأكسدة.

الهوائيات (aerobes)

الهوائيات aerobes هي صنف واسع من المتعضيات المكروية التي تستعمل الأكسجين الجزيئي، غازاً أو منحلاً في الماء، ليكون قابلة إلكترونات في تفاعلات أكسدتها. في هذه السيرورة، يُرجَع الأكسجين وتُستهلك أيونات الهدرونيوم:



$$O_2 + 4H_3O^+(aq) + 4e^- \rightarrow 6H_2O \qquad (4.15)$$

ولكي تكون الأنواع الهوائية نشطة، يجب أن تكون بيئتها على تماس مع كثير من الهواء المحتوي على الأكسجين.

اللاهوائيات (anaerobes)

عندما تكون مبادلة الهواء محدودة وينضب الأكسجين، تصبح المتعضيات الهوائية غير قادرة على الحياة. إلا أن تفاعلات الأكسدة يمكن أن تستمر من خلال أنشطة المتعضيات المكروية اللاهوائية anaerobe التي تتصف بالمقدرة على إحداث الأكسدة من دون الأكسجين الجزيئي. فبدلاً منه، تستعمل اللاهوائيات أنواعا أخرى فقيرة بالإلكترونات من قبيل الكبريتات لقبول الإلكترونات من القاعدة المُرجَعة. وتتحول قابلة الإلكترون إلى صيغة أكثر إرجاعاً:



$$SO_4^{2-}(aq) + 9H_3O^+(aq) + 8e^- \rightarrow HS^-(aq) + 13H_2O \qquad (5.15)$$

وتمثِّل البكتريا أكبر عدد من اللاهوائيات.

يوجد ضمن هذه الفئة اللاهوائيات المقيَّدة obligate، أي التي تتسمَّم بالأكسجين ولا تستطيع الحياة بوجوده. وتنجم سمِّية الأكسجين عن غياب السيتوكرومات cytochromes ومسرِّعات التفاعل، وهذا ما يسمح بتراكم فوق أكسيد الهدروجين السام. وثمة أيضاً اللاهوائيات المطواعة facultative، وهي متعضيات تستطيع استعمال إما الأكسجين أو قابلات إلكترونات أخرى للأكسدة.

التصنيف القائم على درجات الحرارة المفضلة

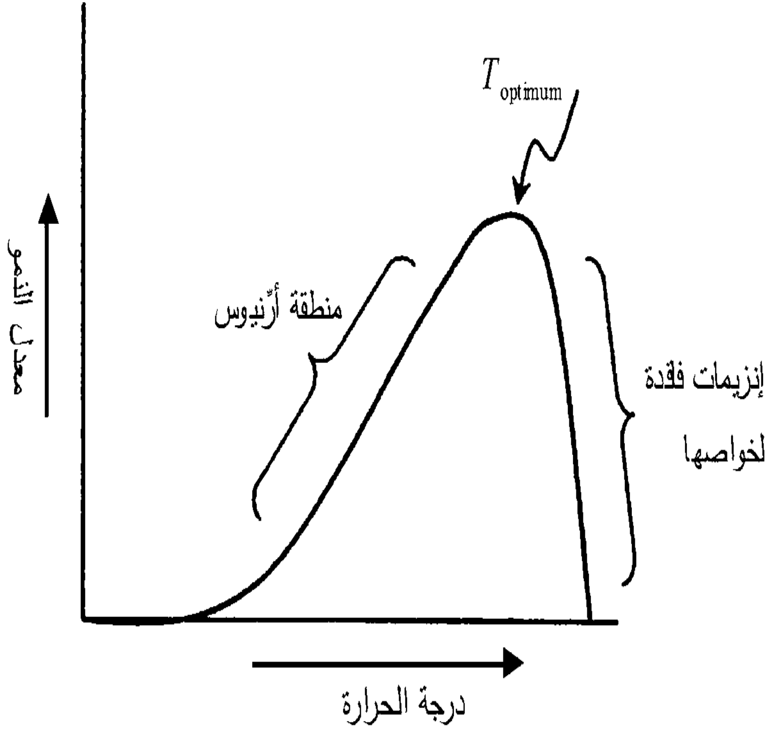
(Classification by temperature preference)

تخضع كل المتعضيات المكروية إلى علاقة بين النشاط ودرجة الحرارة لها الصيغة المبينة في الشكل 1.15. ووفقاً للموضح بهذا المنحني، يزداد معدل نمو المتعضيات المكروية مع ازدياد درجة الحرارة تبعاً لعلاقة أرِّنيوس: $\ln k = -E_a/RT + c$، c ثابت و k هو ثابت معدَّل التفاعل. لكنْ عند درجات الحرارة التي تزيد على درجة حرارة عظمى معينة، تفقد الإنزيمات الموجودة داخل المتعضيات المكروية خواصها الطبيعية ويتناقص نمو المتعضيات كثيراً. أما موقع درجة الحرارة العظمى على محور الإحداثيات الأفقي فيعتمد على جنس المتعضي المكروي، ويمكن تعريف المتعضيات تبعاً لدرجة الحرارة الأمثلية $T_{optimum}$:

- متعضيات مكروية أليفة للبرودة psychrophile: $T_{optimum} < 20^\circ C$ (غير شائعة، إلا أنها وُجِدت في بيئات قطبية) .

- متعضيات مكروية أليفة للحرارة المعتدلة mesophile: $T_{optimum} = 20\text{-}45^\circ C$ (أوسع المتعضيات المكروية شيوعاً).

- متعضيات مكروية أليفة للحرارة thermophile: $T_{optimum} > 45^\circ C$ (توجد في البيئات المدارية وتقترن بحالات من قبيل إنتاج السماد).



الشكل 1.15: معدل نمو المتعضي المكروي تبعاً لدرجة الحرارة.

التصنيف القائم على السِمات الشكلية

(Classification by morphology)

يَعتبر علماء المتعضيات المكروية أشكال وصيغ وألوان المتعضيات المكروية خواصَّ مميِّزة يمكن استعمالها في تعريفها وتوصيفها. ومن بعض الأشكال الكثيرة التي شوهدت، والتسميات التي اقترنت بها ما يلي:

- القضيبي: العُصيّات bacilli،
- الكروي: المكوَّرات caccos،
- شكل حلزوني: الجرثومة الحلزونية spirilla.

ثمة كثير من الفئات الأخرى القائمة على السمات الشكلية، ويغيِّر بعض الأنواع شكله أو يظهر بمظاهر متنوعة. ومع أن هذا التصنيف مفيد في تعريف الأنواع، إلا أنه يخلو من العلاقة المباشرة مع الأدوار البيئية التي تؤديها المتعضيات موضوع الاهتمام.

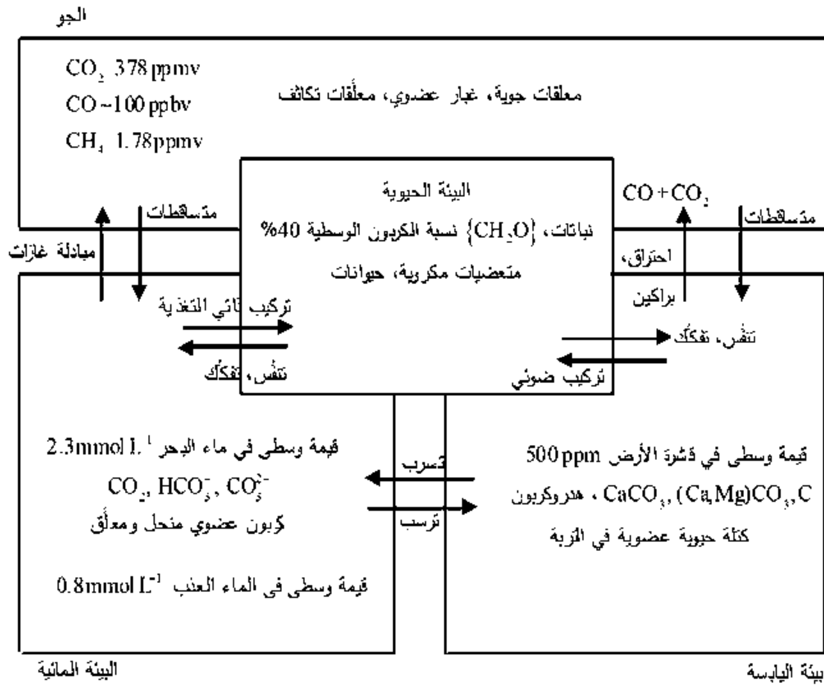
> **النقطة الرئيسية 1.15** المتعضيات المكروية هي أنواع صغيرة تنتشر في جميع أنواع البيئات. وهي تُصنَّف تبعا لسمات مختلفة منها النوع والبيئة المفضلة ومصدر الكربون ونوع قابلة الإلكترونات والشكل ودرجات الحرارة.

2.15 السيرورات الحيوية المكروية: دورة الكربون

(Microbiological processes-the carbon cycle)

ثمة صِلات جوهرية بين كثير من الدورات البيئية الطبيعية العاملة ضمن بيئة الأرض، التي تتحكَّم فيها المتعضيات المكروية إلى حد بعيد. وحينما يحصل تدخُّل بشري في البيئة، تتكيَّف حشود المتعضيات المكروية مع البيئة الجديدة، وتتأثَّر التفاعلات الكيميائية ضمن ذلك الجزء من الدورة بالتغيُّرات الطارئة على الحالة. وتمثِّل هذه النقطة من دراستنا للكيمياء البيئية مكاناً جيداً لتلخيص السمات الكيميائية العريضة في بعض تلك الدورات. وسوف نضمِّن الملخص سيرورات لاحيوية وحيوية كبرى، إلا أن النقاش سوف يتركَّز في السيرورات الحيوية الرئيسية التي تحصل في الماء أو على اليابسة. وسوف تقتصر المناقشة على أنواع التفاعلات العامة فقط، فثمة دائماً عدد هائل من التفاعلات التفصيلية الخاصة التي يصعب التطرُّق إليها.

تُعدُّ دورة الكربون (الشكل 2.15) واحدة من الدورات الكبرى التي تحدِّد أشكال الحياة والتأثيرات المتبادلة فيما بينها ضمن البيئة الأرضية. فأنواع الكربون العضوية واللاعضوية الهامة توجد في الماء والجو وعلى اليابسة. وجميع المركَّبات العضوية وأنواع الكربونات اللاعضوية تنضوي ضمن هذا المشهد العام بطريقة أو بأخرى، من خلال التركيب والتحوُّل و/أو التفكُّك.



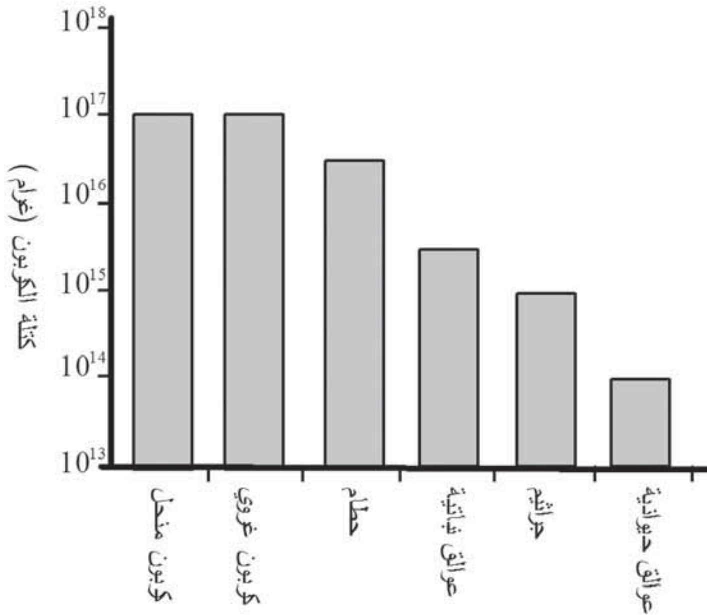
الشكل 2.15: دورة الكربون- ملخص للسيرورات الرئيسية في البيئة.

أنواع الكربون في الماء وعلى اليابسة

(Carbon species in water and on land)

ثمة في بيئة اليابسة ثلاثة مخازن رئيسية للكربون (راجع الجدول 1.12 والملحق أ-2). وأكبر هذه المخازن من حيث الكتلة هي صخور الكربونات وحجر الجير $CaCO_3$ والدولوميت $(Ca,Mg)CO_3$ dolomite. ويتألف المخزن الرئيسي الثاني للكربون من المادة المطمورة تحت الأرض على شكل وقود أحفوري بالأطوار الثلاثة، أي الطور الصلب ويتمثَّل بالفحم الحجري، والطور السائل ويتمثَّل بالنفط والقطران والزيت الصخري، وطور الغاز الطبيعي. والمخزن الرئيسي الثالث للكربون على اليابسة هو المادة العضوية الموجودة فوق أو ضمن التربة بصيغها الكيميائية المختلفة. ومن الواضح أن الوقود الأحفوري والمادة العضوية في التربة من منشأ حيوي.

وفي البيئة المائية، تؤدي السيرورات الحيوية أيضاً دوراً هاماً في تحديد صيغ الكربون الموجودة فيها. يبيِّن الشكل 3.15 أشكال الكربون العضوي في المحيطات باستعمال السلَّم اللوغاريتمي. من حيث الجوهر، حتى أنواع الكربونات اللاعضوية أتت من أصل حيوي.



الشكل 3.15: صيغ الكربون العضوي الموجودة في المحيطات.

وقد بيَّنا في الفصل السابق حسابياً كيف أن دورة التركيب الضوئي اليومية يمكن أن تكون وسيلة لتكوين جزيئات الكربون العضوية في تجمُّع مائي. وفي أثناء حدوث التركيب الضوئي، تحصل زيادة في قيمة pH مؤدية إلى ترسُّب كربونات الكالسيوم من المحلول. وفي المحيطات، يحصل هذا النوع من السيرورات على نطاق هائل. فأنواع الكربونات موجودة في جميع المياه الطبيعية، وهي تأتي من ثاني أكسيد الكربون الجوي، والمادة العضوية المُعادة معدَنتُها، ومعدنيات الكربونات المنحلة. إن المحيطات خزان كبير جداً لمركَّبات الكربون (الشكل 2.15)، وهي تؤدي دوراً رئيسياً في تحقيق توازن الكربون في العالم والحفاظ عليه. وفي سطوح المحيطات، ومن خلال الطاقة التي تحملها أشعة

الشمس، تركِّب المتعضيات المكروية الذاتية التغذية ضوئياً مادة عضوية جسَيْمية باستعمال أنواع الكربونات الموجودة في كل من الماء والجو. وفي نفس الوقت، تُجمَّع كربونات إضافية بواسطة متعضيات مكروية لتكوين بنى صلبة لبعض العوالق البحرية. وإحدى نتائج استيعاب الكربون أن قيمة عامل حموضة الماء تصبح أكبر قليلاً، وتصبح قلويته أقل من ذيْنك اللذين للماء الموجود تحت المنحدر الحراري.

بتعبير ترموديناميكي، هذا يؤدي إلى جعل سطوح المحيطات فائقة التشبُّع بكربونات الكالسيوم التي سوف تترسَّب. والتفاعل الذي يصف الخواص التي تحكم قابلية هذا المركَّب للانحلال على أفضل وجه هو:



$$CaCO_3 + CO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(aq) \qquad (6.15)$$

أما مقدار ثابت التوازن equilibrium constant للتفاعل 6.15، وهو ثابت معدَّل لحصيلة الانحلال، K'_{sp} (1)، modified solubility product constant، فيُحسَب وفق المبيَّن في المثال 1.15.

المثال 1.15 **ثابت حصيلة الانحلال المعدَّل (1) K'_{sp} لكربونات الكالسيوم في ماء البحر**

$$K'_{sp}\ (1) = \frac{K_{a1} \times K_{sp}}{K_{a2}} = \frac{1.0\times10^{-6} \times 5.9\times10^{-7}}{7.8\times10^{-10}} = 7.6\times10^{-4}$$

قيم الثوابت K_{sp} و K_{a1} و K_{a2} هي قيمها في التفاعلات التي تحصل في سطح ماء البحر[1]. ونظراً إلى أنها تعتمد على التركيب الأيوني للماء، فإن قيم ثوابت التفكُّك الحمضي تختلف عن تلك التي للماء العذب المعطاة في الملحق ب-4.

[1] Werner Stumm and James J. Morgan, *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters* (New York: Wiley, 1981).

المثال 2.15 **حصيلة التفاعل** (1) Q'_{sp} **لكربونات الكالسيوم في ماء البحر**

تتحقق القيم التالية بالقرب من سطح المحيط عادة: $pH = 8.2$، القلوية $2.1\times10^{-3}\ mol\,L^{-1}$، تركيز ثاني أكسيد الكربون $2.5\times10^{-5}\ mol\,L^{-1}$، تركيز أيونات الكالسيوم $1.1\times10^{-2}\ mol\,L^{-1}$. احسب حصيلة التفاعل (1) Q'_{sp} الخاصة بهذه الظروف.

من التفاعل 6.15 والشكل 2.1:

$$Q'_{sp}\ (1) = \frac{[HCO_3^-]^2[Ca^{2+}]}{[CO_2]} = \frac{(2.1\times10^{-3})^2\times1.1\times10^{-2}}{2.5\times10^{-5}} = 2.0\times10^{-3}$$

تُعتبر نسبة حصيلة التفاعل إلى ثابت حصيلة الانحلال مؤشراً إلى درجة التشبُّع، وتدل قيمتها التي تزيد على 1 على حالة التشبُّع الفائق. في المثالين السابقين، النسبة تساوي:

$$\frac{Q'_{sp}\ (1)}{K'_{sp}\ (1)} = \frac{2.0\times10^{-3}}{7.6\times10^{-4}} = 2.6$$

وهذه قيمة تدل على أن عينة ماء سطح البحر فائقة التشبُّع جداً بكربونات الكالسيوم، ولذا تتكوَّن رواسب غروية.

ومع غرق المتعضيات المكروية والقواقع الكربوناتية إلى أعماق المحيطات، تتضاءل أشعة الشمس حتى قيم مهملة. ويكون التفاعل الصافي تفكُّكاً حيوياً للمادة العضوية يُعيد صيغ الكربون العضوي إلى أنواع معدنية قابلة للانحلال في الماء. ويتحرَّر ثاني أكسيد الكربون وتؤدي حلمهته إلى انخفاض قيمة pH بنحو نصف وحدة عبر طبقة المنحدر الحراري. إن إعادة حساب ثابت حصيلة التفاعل 6.15 تستوجب استعمال قيمة لـــ K_{sp} الخاص بكربونات الكالسيوم يمكن تطبيقها مع الضغوط السائدة عند عمق يساوي

2500 متر. تساوي قيمة K_{sp} في هذه الظروف 1.3×10^{-6}. لذا تُصبح قيمة حصيلة الانحلال المعدَّلة K'_{sp} (2) التي حُسبت للتفاعل 6.15 في المثال 1.15:

$$K'_{sp}\ (2)=\frac{K_{a1}\times K_{sp}}{K_{a2}}=\frac{1.0\times10^{-6}\times1.3\times10^{-6}}{7.8\times10^{-10}}=1.7\times10^{-3}$$

لاحظ أننا استعملنا قيم ثابت التفكُّك الحمضي الأصلية. أما الحساب الدقيق فيتطلب تعديل هذه الثوابت أيضاً لأخذ ظروف العمق في الحسبان.

وتُحسب حصيلة التفاعل في الحالة الجديدة باستعمال تراكيز الأنواع المعنية في تلك الأجزاء العميقة من المحيطات (على غرار ما بيَّناه في المثال 2.15):

$$Q'_{sp}\ (2)=\frac{[HCO_3^-]^2[Ca^{2+}]}{[CO_2]}=\frac{(2.4\times10^{-3})^2\times1.1\times10^{-2}}{4.5\times10^{-5}}=1.4\times10^{-3}$$

وفي الأعماق، تأخذ نسبة حصيلة التفاعل إلى حصيلة الانحلال $Q'_{sp}\ (2)/K'_{sp}\ (2)$ القيمة 0.82. ونظراً إلى أن هذه القيمة أصغر من الواحد، فإنها تدل على حالة غير مشبعة. وعلى أساس هذه الظروف الترموديناميكية المتغيِّرة، يمكن توقُّع الانحلال التلقائي لقواقع المتعضيات المكروية المكوَّنة من كربونات الكالسيوم. ويشير بقاء كربونات الكالسيوم في رواسب المحيطات إلى إعاقة معدَّلات تفاعلات تفكُّكها. لكنْ يحصل انحلال قليل لكربونات الكالسيوم قبل تغطية الرواسب، وتتراكم كميات كبيرة منها بهذه الطريقة.

تفكُّك الكتلة الحيوية (Biomass degradation)

ثمة سيرورة أساسية أخرى في دورة الكربون تحكمها كلياً تقريباً أنشطة المتعضيات المكروية هي تفكيك الكتلة الحيوية الميتة. والمقصود بالكتلة الحيوية في هذا السياق النباتات والمتعضيات المكروية، وإلى حد أقل، المواد الحيوانية. ومن تلك المواد على سبيل المثال أوراق الأشجار وأغصانها في الغابة، وبقايا القش والجذور في حقل محروث، والنباتات المائية والمتعضيات المكروية في بحيرة أو مستنقع. وتتألَّف هذه

المواد العضوية إلى حد بعيد من كربوهدرات، وعلى وجه الخصوص السِّلُّوز والمركَّبات ذات الصلة به. والتفكُّك هو غالباً سيرورة أكسدة، ويُعبَّر عن نصف تفاعل الأكسدة الكاملة بالعلاقة التالية:



$$\{CH_2O\} + 5H_2O \rightarrow CO_2(g) + 4H_3O^+(aq) + 4e^- \qquad (7.15)$$

وبغية شرح الظروف التي يحصل فيها تفاعل أكسدة المادة العضوية هذا في الماء، نحتاج إلى إدخال مصطلح جديد للإرجاع والأكسدة، هو $pE^\circ(w)$.

قيمة $pE^\circ(w)$: تفاعلات اختزال وأكسدة عند pH=7

(pE◦(w) values –redox reactions at pH=7)

حينما يحصل التفكُّك المؤكسِد في ماء عامل حموضته يساوي 7 تقريباً، نصِف كمون الاختزال والأكسدة بدلالة $pE^\circ(w)$. لقد عُرِّف pE° وجرى وصفه في الفصل العاشر. يشير الدليل العلوي $^\circ$ إلى قيمة pE في الظروف النظامية، وهذا يتضمن أن نشاط أيون الهدرونيوم يساوي 1، وهذا يكافئ قيمة لـــ pH في المنظومة تساوي 0. ومن الواضح أن pH=0 في الظروف البيئية الحقيقية بعيدة الاحتمال، وأن ما هو أعلى أرجحية هو أن تكون قيمة pH قريبة من الاعتدال. لذا نعرِّف $pE^\circ(w)$ على أنها تعبير عن pE° عندما تكون قيمة pH تساوي 7، لا 0. بكلمات أخرى، نحافظ على تعريف الظروف النظامية (نشاط جميع الأنواع في التفاعل يساوي 1) لكل شيء باستثناء أيون الهدرونيوم الذي نضع له القيم 10^{-7}.

المثال 3.15 **العلاقة بين pE° و $pE^\circ(w)$**

التفاعل التالي هو سيرورة 4 إلكترونات:



$$O_2 + 4H_3O^+(aq) + 4e^- \rightarrow 6H_2O \qquad pE^\circ = 20.80 \qquad (8.15)$$

$$pE = pE^\circ - \frac{1}{4}\log\frac{1}{P_{O_2}(a_{H_3O^+})^4}$$

وتتضمن الظروف النظامية عادة أن: $P_{O_2} = 101.3\,\text{kPa} = 1\,\text{atm}$. وعند الحدود:

$$\text{p}E = \text{p}E^\circ - \frac{1}{4}\log\frac{1}{(a_{H_3O^+})^4}$$

فإذا عرَّفنا $\text{p}E = \text{p}E^\circ(\text{w})$ عندما pH=7، نتَج:

$$\text{p}E = \text{p}E^\circ(\text{w}) = 20.80 - \frac{1}{4}\log\frac{1}{(10^{-7})^4}$$

$$\text{p}E^\circ(\text{w}) = 20.80 - 7 = 13.80$$

وفيما يخصّ تفاعلاً في الحالة العامة:



$$\text{Ox} + n_1 H_3O^+ + n_2 e^- \rightarrow \text{Red} \qquad (9.15)$$

$$\text{p}E = \text{p}E^\circ - \frac{1}{n_2}\log\frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}(a_{H_3O^+})^{n_1}}$$

بتطبيق الظروف النظامية على كل شيء إلا H_3O^+ ينتُج:

$$\text{p}E = \text{p}E^\circ - \frac{1}{n_2}\log\frac{1}{(a_{H_3O^+})^{n_1}}$$

$$\text{p}E = \text{p}E^\circ(\text{w}) = \text{p}E^\circ - 7(n_1/n_2) \qquad (10.15)$$

تشير قيم $\text{p}E^\circ$ دائماً إلى تفاعلات إرجاع. وفي الحالة الراهنة (التفاعل 7.15)، قيمة $\text{p}E^\circ$ تساوي -1.20 (الملحق ب–5) حين قراءة التفاعل من اليمين إلى اليسار. وفي هذا التفاعل، كل من n_1 و n_2 يساوي 4. لذا، وباستعمال العلاقة 10.15، نجد أن $\text{p}E = \text{p}E^\circ(\text{w}) = \text{p}E^\circ - 7 = -8.20$. وفي حالة تفاعل الأكسدة (الذي يُقرأ من اليسار إلى اليمين)، يكون $\text{p}E = +8.20$ عند قيمة pH المعتدلة. ولكي تحصل الأكسدة، يجب أن يرتبط نصف التفاعل بنصف تفاعل إرجاع ملائم، أي بسيرورة قبول إلكترونات. ونقصد

بالصفة "ملائم" أنه يجب أن يتوفَّر عامل أكسدة طبيعي بتركيز عال بقدر كاف، وأن تكون قيمة pE° موجبة لكامل السيرورة. سوف نتحرَّى عدداً من عوامل الأكسدة تلك (قابلات الإلكترونات) وفقاً لترتيب قيم pE° المتناقصة.

الأكسجين بوصفه عامل الأكسدة الرئيسي

(Oxygen as the primary oxidizing agent)

حينما يعمل الأكسجين الجزيئي مؤكسِداً، يُرجَع وفقاً لنصف التفاعل 11.15. قيم $pE^\circ(w)$ لهذا التفاعل وما يليه من تفاعلات معطاة في الملحق ب-5.



$$O_2 + 4H_3O^+ + 4e^- \rightarrow 6H_2O \qquad pE^\circ(w) = +13.80 \qquad (11.15)$$

ويعطي مجموع التفاعلين 7.15 و 11.15 التفاعل الكلي لأكسدة الكتلة الحيوية بالأكسجين:



$$\{CH_2O\} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (12.15)$$

وفي الظروف النظامية المذكورة هنا، تساوي قيمة $pE^\circ(w)_1$ مجموع قيمة $pE^\circ(w)$ لنصف تفاعل الأكسجين، والقيمة السالبة لــ $pE^\circ(w)$ لنصف تفاعل الكربوهدرات.

المثال 4.15 $pE^\circ(w)_1$ و $\Delta G^\circ(w)_1$ لأكسدة المادة العضوية بالأكسجين

من التفاعل 12.15:

$$pE^\circ(w)_1 = pE^\circ(w)_{O_2}\ (\text{إرجاع}) + pE^\circ(w)_{CH_2O}\ (\text{أكسدة})$$

$$= 13.80 + 8.20$$

$$= +22.00$$

وطاقة جيبّس Gibbs الحرة للأكسدة عند 298 K هي سيرورة ذات 4 إلكترونات:

$$\Delta G^\circ(w)_1 = -2.303 n\, RT\ pE^\circ(w)_1 \approx -500\,\text{kJ}$$

والتفاعل وفقاً لما هو مكتوب يسمح بأكسدة 1 مول من $\{CH_2O\}$:

$$\Delta G^\circ(\text{w},1\text{mol})_1 \approx -500\,\text{kJ}$$

لذا يكون التفاعل 12.15 مفضلاً جداً ترموديناميكياً، ونتيجة لذلك يُتوقَّع أن تحصل أكسدة المادة العضوية بالأكسجين في ظروف هوائية. وفي حين أن الأكسدة اللاحيوية للكتلة العضوية بهذا التفاعل شديدة البطء، فإن التفكُّك يحصل بمعدَّل معقول حينما تكون المتعضيات المكروية التي تستطيع تسهيل سيرورة الإرجاع موجودة. ومن المتعضيات المكروية الملائمة لذلك طيف واسع من أنواع غيرية التغذية من البكتريا والفطريات ووحيدات الخلية والأكتينوميسيتات التي تكون وفيرة عادة في الماء والرواسب والتربة حيث يوجد الكثير من الأكسجين.

لقد استعملنا السِّلُّوز، ممثَّلاً بـ $\{CH_2O\}$، بوصفه نموذجاً للمركَّب العضوي، لكن الكتلة الحيوية مادة معقدة مؤلفة من طيف واسع من المكوِّنات التي يتفكَّك بعضها بسهولة أكثر من سهولة تفكُّك السِّلُّوز، في حين أن بعضها الآخر أكثر مقاومة للأكسدة. ومع ذلك فإن التفكُّك يحصل بتفاعلات مشابهة للتفاعل 12.15 إلى حد ما، حيث يكون الأكسجين قابلَ الإلكترونات الرئيسي في حالة التفكيك المؤكسِد بالمتعضيات المكروية.

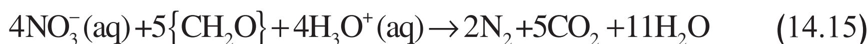
النترات بوصفها عامل أكسدة (Nitrate as oxidizing agent)

عندما لا يكون ثمة أكسجين، تبقى المادة العضوية قابلة للتفكُّك بواسطة تفاعلات أكسدة أخرى. فالنترات تعمل قابلات للإلكترونات بإرجاعها إلى نتريت أو أيون أمونيوم أو أكسيد نتروز أو غاز النتروجين الثنائي، وفقاً للظروف البيئية. ويُعتبر تفاعل الإرجاع الذي يعطي غاز الأكسجين الثنائي حلقة هامة ضمن دورة النتروجين على الكرة الأرضية، ومعادلته هي:



$$2NO_3^-(aq)+12H_3O^+(aq)+10e^- \rightarrow N_2+18H_2O \qquad pE^\circ(w)=12.65 \quad (13.15)$$

وحين مزاوجة هذا التفاعل مع أكسدة الكربوهدرات، يصبح التفاعل الكلي:



$$4NO_3^-(aq)+5\{CH_2O\}+4H_3O^+(aq)\rightarrow 2N_2+5CO_2+11H_2O \qquad (14.15)$$

وتُحسب قيمة $pE^{\circ}(w)$ الكلية، وفقاً لما هو مبيّن في المثال 4.15:

$$pE^{\circ}(w)_2 = pE^{\circ}(w)_{NO_3^-}\ (\text{إرجاع}) + pE^{\circ}(w)_{CH_2O}\ (\text{أكسدة})$$

$$= 12.65 + 8.20$$

$$= +20.85$$

وطاقة جيبّس Gibbs الحرة للتفاعل، وهو سيرورة ذات 20 إلكترون:

$$\Delta G^{\circ}(w)_2 = -2.303\, n\, RT\ pE^{\circ}(w)_2 \approx -2380\, kJ$$

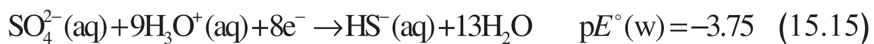
تأخذ المعادلة 14.15 في الحسبان التفكيك المؤكسِد لـ 5 مول من $\{CH_2O\}$. وفيما يخص التفاعل المكتوب على أساس 1 مول من $\{CH_2O\}$:

$$\Delta G^{\circ}(w,1\,mol)_2 = -2380/5 = -480\, kJ$$

تدل القيمة السالبة $-480\, kJ$ على أن النترات قادرة أيضاً على أكسدة المادة العضوية. لذا يُصبح التفاعل 14.15 في حالة عدم وجود أكسجين وسيلة هامة لأكسدة الكتلة الحيوية مادام مصدر النترات موجوداً في التربة أو الماء. سوف نبيِّن في المقطع 3.15 أن هذا التفاعل، الذي يسمى عكس النترتة (denitrification)، يمثِّل حلقة هامة في دورة النتروجين. ولكي يحصل هذا التفاعل بمعدَّل ملحوظ، يحتاج إلى كميات كبيرة من المادة العضوية إضافة إلى متعضيات تعمل على عكس النترتة. وتحصل هذه الظروف في الماء الراكد المحتوي على كثير من الكتلة الحيوية المتحلِّلة. وتُطلِق مناطق من المحيطات، يحصل فيها اندفاع لماء الأعماق إلى الأعلى، كثيراً من الرواسب الغنية بالمادة العضوية. ومن تلك المناطق أجزاء من المحيط الأطلسي مجاورة للساحل الغربي لأفريقيا وأجزاء من المحيط الهادئ مجاورة للساحل الغربي لأمريكا الجنوبية.

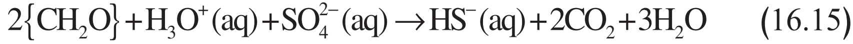
الكبريتات بوصفها عامل أكسدة (Sulfate as oxidizing agent)

عندما لا يكون ثمة أكسجين أو نترات (أو يكونان قد استُهلكا)، يمكن للكبريتات، إنْ وُجِدت، أن تعمل قابلة إلكترونات لأكسدة المادة العضوية:



$$SO_4^{2-}(aq) + 9H_3O^+(aq) + 8e^- \rightarrow HS^-(aq) + 13H_2O \qquad pE^{\circ}(w) = -3.75 \quad (15.15)$$

وبضم التفاعلين 7.15 و15.15 معاً ينتُج التفاعل الكلي:



$$2\{CH_2O\}+H_3O^+(aq)+SO_4^{2-}(aq) \rightarrow HS^-(aq)+2CO_2+3H_2O \qquad (16.15)$$

وتُحسب قيمة $pE^\circ(w)$ الكلية وطاقة جيبّس Gibbs الحرة كما سبق:

$$pE^\circ(w)_3 = pE^\circ(w)_{SO_4^{2-}} \text{ (اختـزال) } + pE^\circ(w)_{CH_2O} \text{ (أكسـدة) }$$

$$= -3.75 + 8.20$$

$$= +4.45$$

$$\Delta G^\circ(w,\ 1mol)_3 = -102\,kJ$$

حُسبت قيمة ΔG° هنا لـ 1 مول من $\{CH_2O\}$ أيضا. وتدل القيمة السالبة على أن الأكسدة بالكبريتات مفضلة ترموديناميكيا أيضاً. إن هذا التفاعل هام في حالة الرواسب البحرية العديمة الأكسجين والغنية بالمادة العضوية، إضافة إلى وجود وفرة من الكبريتات في ماء البحر. وتُعتبر البكتريا النازعة للكبريت (desulfovibrio) وسيطاً هاماً في هذه السيرورة.

انعدام المؤكسِدات: الأكسدة الذاتية للكتلة الحيوية

(No oxidants present-self-oxidation of biomass)

في البيئة العديمة الأكسجين والنترات والكبريتات، يمكن للمادة العضوية أن تتأكسد بتفاعلات لاهوائية لتعطي نواتج متنوعة. ومن تلك النواتج النهائية الميثان، ويحصل التفكُّك بسيرورات اختزال وأكسدة، أو بتفاعلات اختزال وأكسدة لا صلة بينها. يُعطى نصف التفاعل الكلي بـــ:



$$CO_2+8H_3O^++8e^- \rightarrow CH_4+10H_2O \qquad pE^\circ(w)=-4.13 \qquad (17.15)$$

بضم نصف التفاعل 17.15 ونصف تفاعل أكسدة الكربوهدرات 7.15، ينتُج تفاعل الاختزال والأكسدة الكلي التالي:



$$2\{CH_2O\} \rightarrow CH_4+CO_2 \qquad (18.15)$$

وتُحسب قيمة $pE^\circ(w)$ الكلية وطاقة جيبّس Gibbs الحرة، كما سبق:

$$pE^\circ(w)_4 = pE^\circ(w)_{CO_2}\ (\text{اختزال}) + pE^\circ(w)_{CH_2O}\ (\text{أكسدة})$$

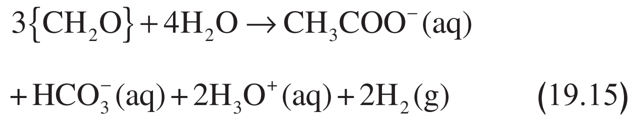
$$= -4.13 + 8.20$$

$$= +4.07$$

$$\Delta G^\circ(w,\ 1\,mol)_4 = -93\,kJ$$

تدل قيمة الطاقة الحرة السالبة الصغيرة هذه على أن التفاعل 18.15 هو أقل التفاعلات تفضيلاً من الناحية الترموديناميكية من بين التفاعلات الأربعة المذكورة آنفاً. ومع ذلك، فهو سيرة تلقائية ويؤدي إلى التفكُّك اللاهوائي للمادة العضوية. لذا فإن تفكُّك المادة العضوية يمكن أن يحصل، وهو يحصل فعلاً، في جميع الحالات البيئية حتى في حالة انعدام جميع العوامل المؤكسِدة الأخرى. إن أنواع الأكتينوميسيتات هي المتعضيات اللاهوائية السائدة المسؤولة عن التفكُّك الحيوي اللاهوائي. وتسمى المتعضيات الضرورية لإنتاج الميثان منتِجات الميثان (methanogens). ويسمى الميثان أحياناً غاز المستنقعات (marsh gas)، وهو يوجد في المستنقعات أو الأراضي الأخرى المغمورة بالماء. وقد رأينا أن انبعاثات الميثان من الأراضي المغمورة بالماء الصنعية والطبيعية تمثل نصف ما يصل منه تقريباً إلى الجو، وهذا ما يعطيه أهميته في ظاهرة الاحتباس الحراري.

يسمى التفكُّك اللاهوائي الذي من هذا القبيل أحياناً بتفاعل التخمير (fermentation reaction). يمكن للتخمير أن يُستعمل أيضاً لتكوين نواتج أخرى، وفي بعض هذه التفاعلات تنتُج الحموض الكربوكسيلية وغاز الهدروجين، على سبيل المثال، وفقاً للتفاعل التالي:



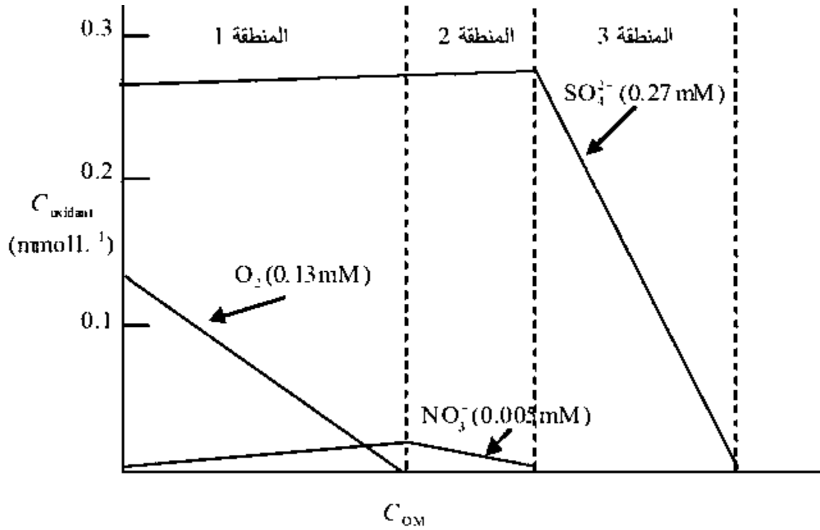
$$3\{CH_2O\} + 4H_2O \rightarrow CH_3COO^-(aq)$$
$$+ HCO_3^-(aq) + 2H_3O^+(aq) + 2H_2(g) \qquad (19.15)$$

تمثل التفاعلات التي من قبيل التفاعل 19.15 أكسدة للمادة العضوية الأصلية أقل اكتمالاً من الأكسدة التي تعطي ثاني أكسيد الكربون والميثان.

العوامل التي تحدِّد أكثر آليات أكسدة الكتلة الحيوية هيمنة

(Factors determining which mechanism for oxidizing biomass predominates)

باختصار، ثمة أربعة آليات لأكسدة الكتلة الحيوية على الأقل. ويعتمد نوع الآلية الفاعلة في أي حالة على توفُّر المؤكسِدات وعلى قيمة ΔG (رُتِّبت التفاعلات الأربعة السابقة وفقاً لتناقص قيم $\Delta G^{\circ}(\mathrm{w,1mol})$ المطلقة)، وعلى وجود متعضيات مكروية ملائمة لتسهيل التفاعل. وبافتراض أن العامل الأخير ليس عاملاً محدِّداً، يُتوقَّع حصول سلسلة تفاعل من قبيل تلك المبينة في الشكل 4.15 إذا تفاعلت المؤكسدات واحداً تلو آخر. والتراكيز المبينة بين قوسين هي تراكيز حقيقية أُخذت من عينة ماء من نهر نياغارا. وفي هذه السلسلة، الأكسجين هو المؤكسِد الرئيسي، تليه النترات فالكبريتات. وفي أثناء المدة التي يكون فيها الأكسجين هو المؤكسِد، يتحرر النتروجين الموجود في الكتلة الحيوية التي في قيد التفكُّك بتركيز يساوي نحو 1% عادة على شكل أيونات أمونيوم تتأكسد بعدئذ لتعطي نترات تُضاف إلى النترات الموجودة في الماء أصلاً. وعلى نحو مشابه، يمكن أن تكون ثمة زيادة صغيرة في تركيز الكبريتات في أثناء المرحلتين الأولى والثانية من أكسدة المادة العضوية.



الشكل 4.15: سلسلة تفاعلات أكسدة المادة العضوية في بحيرة أو نهر. تمثل القيم التي بين قوسين تراكيز المؤكسِدات الأصلية. البيانات مأخوذة من عينات من نهر نياغارا. المحور الأفقي ليس متناسباً مع المقاس الحقيقي. C_{oxidant} هو تركيز المؤكسِد.

تحصل التفاعلات المذكورة في الماء وفي التربة أيضاً. وفي حالة التربة، ثمة اهتمام كبير بسيرورات الاختزال والأكسدة التي تحصل بعد غمر التربة بالماء. إن انغمار التربة بالماء هو ظاهرة موسمية تحصل في كثير من مناطق العالم، وهو يقترن بزراعة الأرز أيضاً، ويُغطي نحو 170 مليون هكتار من الأرض الزراعية في المناطق المدارية في شتى أنحاء العالم.

إن الأكسجين هو المؤكسِد الأول في التربة المغمورة حديثاً بالماء وفي رواسب المحيطات والماء العذب. ويعتمد معدَّل استهلاكه على تهوية ماء السطح وحركته، وعلى تكوين الأكسجين واستهلاكه في النباتات والمتعضيات المكروية. وبعد نضوب الأكسجين تحصل تفاعلات متتالية مشابهة لتلك المذكورة آنفاً. يتضمن الجدول 1.15 بيانات تصف السلسلة الكيميائية والحيوية المكروية التي تحصل بعد غمر التربة بالماء، وهذه البيانات منسجمة مع هذه البيانات المرصودة حقلياً.

الجدول 1.15 التغيرات الكيميائية والحيوية المكروية التي تحصل على مدى 23 يوماً بعد غمر التربة بالماء(*)

		كتلة المتعضيات المكروية (10^6 g)		تركيز الغاز (mL لـ 100 غرام من التربة)			
المدة (يوم)	p*E*	هوائية	لاهوائية	O_2	CH_4	H_2	CO_2
0	7.6	34	22	3.2	لم يُكشف	لم يُكشف	83
1	3.7	220		0.3	لم يُكشف	لم يُكشف	10
2	–0.84	110	33	لم يُكشف	لم يُكشف	0.2	172
4.5	–3.9	55	50	لم يُكشف	0.3	لم يُكشف	
6				لم يُكشف	2.2	3.6	280
8	–4.2	53	170	لم يُكشف	14.7	2.1	
10				لم يُكشف	21.4	لم يُكشف	226
13	–4.2	62	130	لم يُكشف			
23					60.3	3.2	

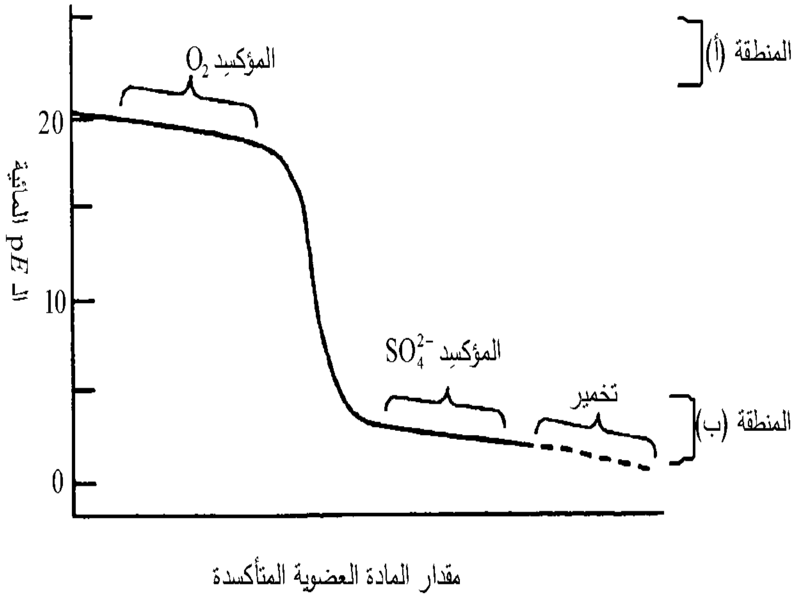
(*) مقتبسة من:

Y. Takai, T. Koyama, and T. Kamura, *Soil and Plant Food*, vol. 2, no. (1956), pp. 63-66, as reported in: Martin Alexander, *Introduction to Soil 2 Microbiology* (New York: John Wiley and Sons, 1961).

عندما تُغمر التربة الجافة بماء مشبع بالأكسجين، تكون قيمة pE الأولية في المجال الهوائي. حينئذ يكون عدد المتعضيات المكروية صغيراً، إلا أن المتعضيات الهوائية تتكاثر بسرعة في البيئة الجديدة الرطبة. ويتناقص تركيز الأكسجين الأولي العالي بسرعة مع استهلاك الأكسجين في سيرورة تفكيك الكتلة الحيوية التي تُنتِج ثاني أكسيد الكربون. وينضب الأكسجين في بضعة أيام. وتصبح بعدئذ النترات والكبريتات قابلاتٍ نشطة للإلكترونات حتى نضوبهما أيضاً. وتنخفض قيمة pE انخفاضاً هائلاً، ويتناقص نشاط المتعضيات الهوائية، وتغدو المتعضيات المكروية اللاهوائية هي المهيمنة. وفي النهاية، تتكوّن مقادير محسوسة من الميثان وبعض الهدروجين، وهما دليلان على أن تفاعلات التخمير أصبحت وسيلة تفكيك الكتلة الحيوية.

إن التربة المغمورة بالماء مثال على مناطق شاسعة من التربة التي يحصل إرجاعها. وقد رُصدت ظروف اختزال أيضاً في الرواسب الغنية بالمادة العضوية، وعلى وجه الخصوص في عمق الراسب حيث لا يوجد تماس مباشر مع الماء الذي في الأعلى. وعلى نطاق أضيق كثيراً أيضاً، من الممكن أن تكون ثمة ظروف مُرجِعة في حالات كان من الممكن أن تكون هوائية. وعندما تكون تكتلات التربة ذات مقاسات من رتبة عدة ميلّي مترات أو أكبر، يمكن لمعدّل تغلغل الغاز ألاّ يكون كافياً للحفاظ على وجود ذي فاعلية للأكسجين داخل حُبيْبات التربة. ضمن هذه البيئة المكروية، تعبِّر قيمة pE المحلية فعلاً عن ظروف إرجاعية.

تُعتبر التفاعلات التي ناقشناها التفاعلات الرئيسية التي تحكم عمليات الإرجاع والأكسدة في معظم بيئات الماء والماء مع التربة، وهي تساعد على تفسير سبب نزوع قيم pE إلى الوجود في إحدى منطقتين رئيسيتين. فالبيئات ذات القيم العالية والمنخفضة لــ pE المبينة في الشكل 5.15 دليل على هذه الظاهرة التي تسمى أحياناً عزل الاختزال والأكسدة redox buffering. فحيثما وُجِد الأكسجين، يكون عامل الحموضة pH محكوماً بأنصاف تفاعلات الأكسجين والماء (المنطقة (أ) في الشكل 5.15)، وحينما ينضب، تنخفض قيمة pE انخفاضاً هائلاً حتى المنطقة (ب) حيث تتحدَّد بزوج الاختزال والأكسدة المتوفِّر التالي. وهذا الزوج هو عادة الكبريتات وكبريتيد الهدروجين، لأن النترات توجد في معظم الحالات بتراكيز صغيرة نسبياً في البيئة المائية. وبعد نضوب الكبريتات، يحصل انخفاض صغير آخر في قيمة pE مع انتقال المنظومة إلى منطقة التخمير.



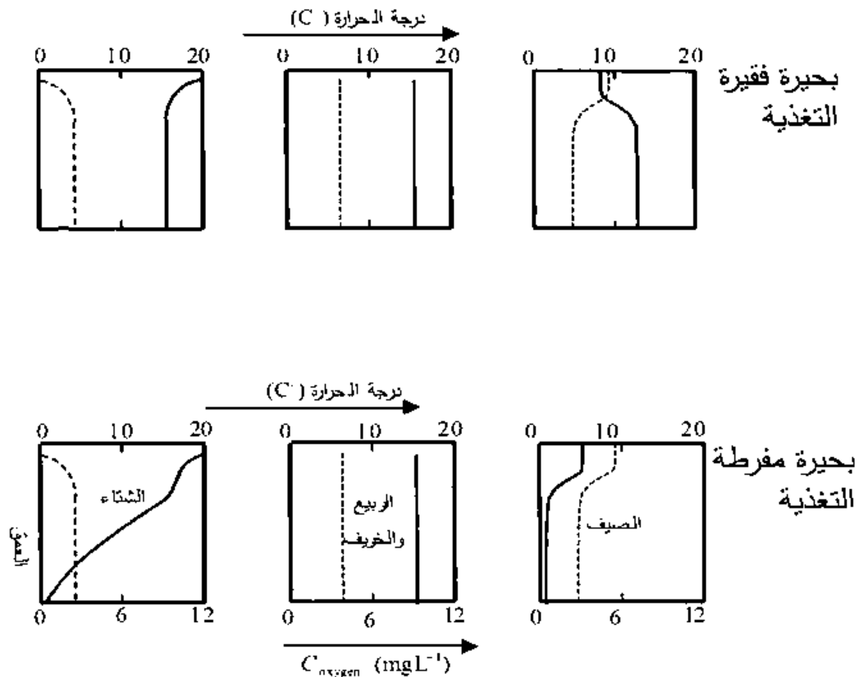
الشكل 5.15: المناطق العازلة للاختزال والأكسدة. تبقى p*E* عند قيمة عالية ثابتة نسبياً حين وجود الأكسجين، وتنخفض قيمها مع المؤكسدين الآخرين حين نفاد الأكسجين.

ويبيِّن الشكل 6.15 هيئات "مثالية" لأكسجين ودرجة حرارة ماء (لا رواسب) بحيرتين، إحداهما فقيرة التغذية والثانية مفرطة التغذية، وتتعرضان للتغيرات الموسمية المميِّزة لمناطق المناخ المعتدل. وتوافق الهيئات الثلاث لكل بحيرة مواسم الشتاء والربيع/الخريف والصيف.

في هذه الحالة المثالية، تظهر هيئات درجة الحرارة (الخطوط المقطَّعة) متماثلة في البحيرتين وتتبعان الأحوال المناخية الموسمية التي شرحناها في الفصل التاسع. لاحظ الحالة المتجانسة الجيدة المزج في الربيع والخريف، إضافة إلى المنحدر الحراري في الصيف. أما هيئة تركيز الأكسجين (الخطوط المستمرة) في البحيرة الفقيرة التغذية فتُناظر هيئات درجة الحرارة على نحو معكوس. وينجم ذلك عن أن قابلية انحلال الأكسجين في الماء البارد أكبر من تلك التي في الماء الدافئ.

وتنطبق نفس المبادئ على المشهد في البحيرة المفرطة التغذية، إلا أن العامل الإضافي هو وجود الكتلة الحيوية القابلة للأكسدة في المناطق العميقة من التجمُّع المائي. في الشتاء، يؤدي هذا إلى حالة مستقرة مع انخفاض تدريجي مستمر في تركيز الأكسجين

من سطح البحيرة حتى سطح الرواسب. وينجم نضوب الأكسجين بسبب الأنشطة الضعيفة للمتعضيات المكروية غيرية التغذية التي تستهلك الأكسجين في أثناء تفكيكها للكتلة الحيوية التي في الراسب. وفي أثناء هذا الفصل، يحصل التعويض عن الأكسجين فقط من خلال تغلغله من سطح الماء المتماس مع الهواء. ويمكن لذلك التماس مع الهواء أن يُصبح مهملاً حين وجود الغطاء الجليدي. وفي الربيع والخريف، يؤدي المزج السريع الناجم عن دوران الماء بين الأعلى والأسفل إلى هيئة تركيز للأكسجين متجانسة نسبياً، لأن الأكسجين يتوزَّع بالانتشار والحمل. وتتصف هذه المدة من الوقت بنشاط حيوي مكروي كبير على امتداد عمود الماء في البحيرة من الأعلى إلى الأسفل. أما المشهد في الصيف فهو مختلف كلياً. فالتناقص الرئيسي تحت المنحدر الحراري ينجم عن البيئة الدافئة المستقرة حيث ينضب الأكسجين بالتفكيك الذي تقوم به المتعضيات المكروية ولا يحصل التعويض عنه لعدم قدرة مياه الأعماق على الامتزاج مع المياه الدافئة الغنية بالأكسجين التي في الأعلى.



الشكل 6.15: هيئتان مثاليتان لدرجة الحرارة والأكسجين في بحيرة فقيرة التغذية وأخرى مفرطة التغذية، تتغيَّران مع تغيُّر الفصول. C_{oxygen} تركيز الأكسجين. البيانات مقتبسة من:

Robert G. Wetzel, *Limnology* (Philadelphia: Saunders, 1975).

ليس تفكيك الكتلة الحيوية الميتة سيرورة المتعضيات المكروية الوحيدة التي تحكُم محتوى التجمُّعات المائية من الأكسجين المنحل. فالمتعضيات المكروية الحية، وخاصة الطحالب، تؤثِّر أيضاً في مستويات الأكسجين. لقد حسبنا في الفصل الحادي عشر تركيز الأكسجين الجزيئي عند درجة الحرارة $25^{\circ}C$ في تجمُّع مائي جيد التهوية ووجدناه قريباً من $8\,mg\,L^{-1}$. ونمو الطحالب يولِّد دورة يومية حول هذه القيمة (الشكل 7.15). ويمكن تفسير هذه الدورة بسهولة بواسطة التفاعلات الكيميائية العكوسة الخاصة بالتركيب الضوئي والتنفس النباتي:

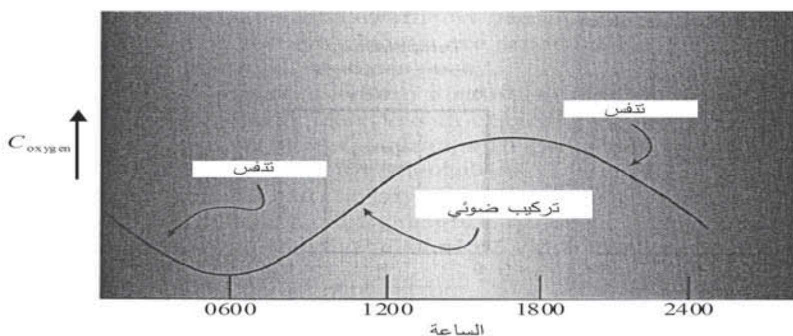


$$CO_2 + H_2O \underset{\text{تنفس}}{\overset{\text{تركيب ضوئي}}{\rightleftharpoons}} \{CH_2O\} + O_2 \qquad (20.15)$$

وفقا للمبيَّن في الشكل، تعزِّز دورة نمو الطحالب تركيز الأكسجين في الماء في أثناء النهار، وتخفِّضه ليلاً. ومن العواقب الأخرى للدورة تغيُّرات في الـــ pH وإمكان ترسُّب كربونات الكالسيوم، وفقاً لما ذُكر سابقاً.

الطلب الحيوي الأكسجين (Biological oxygen demand (BOD))

تتصف المركَّبات المتنوعة الموجودة في الماء بأنها ركائز يمكن أن تتفكَّك وتُسهم في نضوب الأكسجين. نحن لم نتطرَّق حتى الآن إلا إلى المكوِّنات العضوية للكتلة الحيوية غير الحية، أي الطحالب والنباتات الميتة، والفضلات العضوية في مياه الصرف الصحي المنزلي والصناعي، بوصفها عوامل الإرجاع الرئيسية (معطيات الإلكترونات) في الماء. إلا أن أنواعاً غير عضوية، منها الأمونيوم والكبريتيد وصيغ الحديد المُرجَعة والكروم والمنغنيز ومعادن أخرى يمكن أن تستهلك الأكسجين أيضاً.



الشكل 7.15: التغيُّرات اليومية في تركيز الأكسجين في ماء يحتوي على طحالب. تعتمد القيم الفعلية على مقدار الطحالب ودرجة حرارة الماء، وعلى عوامل أخرى.

إن كل مادة في تجمُّع مائي قابلة للتفاعل مع الأكسجين المنحل في الماء تُسهم فيما يُسمى طلب الأكسجين الحيوي (أو الكيميائي الحيوي) biological (or biochemical) oxygen demand BOD. وتؤدي التراكيز العالية لتلك المواد القابلة للأكسدة إلى ظروف فقر بالأكسجين كتلك التي يتصف بها الماء الراكد الذي لا يدعم صيغ الحياة العليا التي من قبيل الأسماك. لذا يُعتبر طلب الأكسجين الحيوي معياراً عالي الأهمية وواسع الانتشار لجودة الماء الطبيعي. وفي حالة الفضلات السائلة الصناعية أيضاً، يُقاس طلب الأكسجين الحيوي بغية تقدير ما يمكن لهذه الفضلات أن تسهم به في تعزيز ظروف الفقر بالأكسجين حينما تصب في تجمُّع مائي. يجري تحليل طلب الأكسجين الحيوي بإضافة مقدار مناسب من متعضيات مكروية غيرية التغذية إلى مقدار محدَّد من عينة ماء أو فضلات مذابة وإشباعها بالهواء ووضعها في حاضنة مدة 5 أيام، ثم تحديد الأكسجين المتبقي في العينة. ويمثِّل الأكسجين المستهلك (مقدَّراً بـــ $mg\,L^{-1}$) في أثناء التجربة طلب الأكسجين الحيوي في العينة المذابة، وبناء على ذلك يمكن وصف جودة الماء بدلالة قيم طلب الأكسجين الحيوي وفقاً لما يلي:

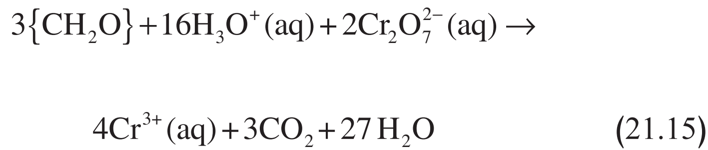
- نظيف جداً: $< 1\,mg\,L^{-1}\,O_2$.
- نظيف: $1\text{-}3\,mg\,L^{-1}\,O_2$.
- مشكوك بنقائه: $3\text{-}5\,mg\,L^{-1}\,O_2$.
- ملوَّث: $> 5\,mg\,L^{-1}\,O_2$.

المقصود بطلب الأكسجين الحيوي هنا المحتوى من المادة العضوية أو الأنواع الكيميائية الأخرى القابلة للتفكُّك فقط. إن كثيراً من سوائل الفضلات يتصف بقيم طلب أكسجين حيوي أكبر كثيراً من قابلية الانحلال العظمى للأكسجين في الماء التي تساوي $8\,mg\,L^{-1}$. على سبيل المثال، يدل طلب الأكسجين الحيوي في مياه الصرف الصحي المنزلي الذي يساوي $50\,mg\,L^{-1}$ على أن تلك المياه تستهلك $5\,mg\,L^{-1}$ من الأكسجين في أثناء الاختبار بعد إذابة جزء واحد منها في تسعة أجزاء من الماء النظيف.

معايير أخرى لمحتوى الماء من المادة العضوية

(Other measures of the organic matter content of water)

إضافة إلى طلب الأكسجين الحيوي، ثمة موسطات أخرى تُستعمل أحياناً لتقدير محتوى تجمُّع مائي أو سائل فضلات من المادة العضوية. يعبِّر طلب الأكسجين الكيميائي (Chemical Oxygen Demand (COD)) عن تراكيز المواد التي يمكن أن تتأكسد بمؤكسِدٍ كيميائي من قبيل ثنائي كرومات البوتاسيوم الحمضي حينما تتكاثف مع عينة عند درجة حرارة الغليان. في حالة طلب الأكسجين الكيميائي، المساهمات الرئيسية في طلب الأكسجين عادة هي أنواع مختلفة من مادة عضوية منحلة وجسَيْمية. والتفاعل التالي هو تمثيل بسيط لعملية الأكسدة:



$$3\{CH_2O\} + 16H_3O^+(aq) + 2Cr_2O_7^{2-}(aq) \rightarrow$$

$$4Cr^{3+}(aq) + 3CO_2 + 27\,H_2O \qquad (21.15)$$

المثال 5.15 **تحديد طلب الأكسجين الكيميائي COD من بيانات تحليلية**

افترض أنه قد أُخذت عينة سائل فضلات من معمل ورق حجمها 100.0 mL لقياس طلب الأكسجين الكيميائي فيها. بعد هضم العينة في محلول مركَّز من ثنائي الكرومات الحمضي ومعايرتها عكسياً تبيَّن أن 4.64×10^{-4} مول من ثنائي الكرومات قد استُهلكت في الأكسدة الكيميائية. احسب COD.

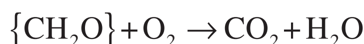
تبعا للتفاعل 21.15، هذا يكافئ:

$$3/2\times4.64\times10^{-4} = 6.96\times10^{-4}\ \text{mol}\ \{CH_2O\}$$

لذا يكون تركيز $\{CH_2O\}$ في المحلول الأصلي:

$$6.96\times10^{-4}\ \text{mol}\times\frac{1000\,\text{mL L}^{-1}}{100\,\text{mL}}\times1000\,\text{mmol mol}^{-1} = 6.96\,\text{mmol L}^{-1}$$

ولتحويل هذه القيمة إلى قيمة لــ COD، نستعمل، من حيث المبدأ، العلاقة 12.15:



$$\{CH_2O\} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

التي تنطوي على التكافؤ المولي بين $\{CH_2O\}$ و O_2. لذا يُقدَّر ما يستهلكه هذا السائل من الأكسجين بــ $6.96\,mmol\,L^{-1}$ أيضاً، ومن ثمَّ تكون قيمة COD:

$$6.96\,mmol\,L^{-1} \times 32\,g\,mol^{-1} = 220\,mg\,O_2\,L^{-1}$$

والمعيار الثالث لتركيز المادة العضوية في الماء هو الكربون العضوي الكلي (Total Organic Carbon (TOC)). يُحدَّد الكربون العضوي الكلي عادة باستعمال أجهزة قياس تحرق عينة من المادة لتوليد ثاني أكسيد الكربون. ويقاس مقدار ثاني أكسيد الكربون الناتج باستعمال مقياس طيف الأشعة تحت الحمراء. ومن المعايير المشتقة من هذا المعيار الكربون العضوي المنحل (Dissolved Organic Carbon (DOC)) والكربون العضوي الجسَيْمي (Particulate Organic Carbon (POC)) الواردين في المقطع 1.12.

بمتابعة مثالنا، بيَّن اختبار الــ COD أن $6.96\,mmol\,L^{-1}$ من $\{CH_2O\}$ موجودة في سائل الفضلات. لذا يكون تركيز الكربون في العينة هو الــ TOC الذي يساوي:

$$6.96\,mmol\,L^{-1} \times 12\,g\,mol^{-1} = 84\,mg\,L^{-1} \text{ or } 84\,ppm$$

علينا أن نتذكَّر مرة أخرى الافتراضات التي وُضِعت لهذه الحسابات:

- مُثِّلت المادة العضوية بالصيغة البسيطة $\{CH_2O\}$.
- لدى مقارنة COD وTOC، أهملنا أكسدة المكوِّنات اللاعضوية التي من قبيل الأمونيا الموجودة في الماء.
- كل المادة العضوية تتأكسد في أثناء الهضم الكيميائي.

ونظراً إلى أن تلك الافتراضات لا يمكن أن تكون صحيحة كلياً، فإن التكافؤات التي جرى حسابها سوف تكون تقريبية في أحسن الأحوال.

ونظراً إلى أن المركَّبات المقاوِمة تتأكسد ضمن الظروف القاسية لهذه التجربة إلى حد أبعد مما يحصل في تجربة طلب الأكسجين الحيوي BOD، يكون طلب الأكسجين الكيميائي COD أكبر من طلب الأكسجين الحيوي غالباً بمقدار مرتين أو أكثر.

التحكُّم الحيوي في ثاني أكسيد الكربون في الجو

(Biotic control of carbon dioxide in the atmosphere)

يجب أن يكون واضحاً من المناقشة السابقة أن السيرورات الحيوية ذات أهمية كبرى في تحديد مستويات ثاني أكسيد الكربون في الجو. ينبعث ثاني أكسيد الكربون في أثناء تنفس وتفكُّك واحتراق الكتلة الحيوية. ومن الواضح أن للسيرورتين الأولى والثانية طبيعة حيوية. ويوازن ذلك ثاني أكسيد الكربون الذي تأخذه النباتات والمتعضيات المكروية الذاتية التغذية في أثناء تركيب المادة العضوية بالتركيب الضوئي. لقد استقصينا في الفصل الثامن إمكان تربية أشجار بوصفها وسيلة لإزالة ثاني أكسيد الكربون من الجو وخفض تركيزه. والاستراتيجية الأخرى التي اقتُرحت دراستها لهذا الغرض هي القيام بإجراءات حثيثة لتعزيز نمو المتعضيات المكروية التي تقوم بالتركيب الضوئي في المحيطات.

يقع نحو 20% من المحيطات في مناطق تستقبل أشعة شمسية وفيرة وتوجد فيها مقادير من المغذِّيات الرئيسية أكثر من كافية، ومع ذلك لا يوجد فيها سوى نمو محدود للعوالق النباتية، يقل كثيراً عمّا يمكن أن يُتوقَّع. وتشير الدراسات في هذا المجال "العالي النترات المنخفض اليخضور" إلى الحديد على أنه المغذِّي المكروي الذي يحدِّد معدَّل نمو أنواع العوالق النباتية. لذا فإن إمكانية تسميد المحيطات بالحديد سوف تزيد معدَّل النمو مع ما يقتضيه من نقل لمقادير كبيرة من ثاني أكسيد الكربون من الجو إلى المحيطات لينتهي إلى مصيره المحتوم على شكل رواسب من الكربونات.

لقد أُجريت تجربة صُمِّمت لاختبار فرضية الحديد هذه في المحيط الهادئ بالقرب من الساحل الغربي لأمريكا الجنوبية وعلى بعد 500 كيلو متر من جزر غالاباجوز[2]. سُمِّد ماء السطح ضمن منطقة مساحتها 64 km2 بالحديد بتركيز يساوي نحو $4\,\text{nmol}\,L^{-1}$، وجرت متابعة نمو متعضيات مكروية مختلفة مدة عشرة أيام. ووفقاً لما هو متوقَّع، كانت ثمة زيادات في إنتاج المتعضيات الذاتية التغذية إضافة إلى الأنواع غيرية التغذية التي تتغذَّى بمُنتِجات كربون أولية. وقدِّرت الزيادة الكلية الصافية التي تراكمت في الكتلة الحيوية بنحو $60\,\mu g\,\text{carbon}\,L^{-1}$ ضمن الخمسة عشر متراً من ماء سطح المحيط الذي سُمِّد بالحديد.

سؤال فرمي

ما نسبة انبعاثات ثاني أكسيد الكربون السنوية الكلية الناجمة عن الاحتراق في العالم، والتي يمكن أن تُزال من الجو بتسميد 1% من محيطات الأرض بالطريقة المذكورة هنا؟

لقد استُعرض النمو الحيوي بوضوح في التجربة، ومع ذلك ما زالت مضامينه غير جلية. ومرة أخرى، هذا مثال على "علاج تقاني" لمشكلة بيئية، وأولئك الذين يدرسون هذا المفهوم أوصوا بالحذر قبل النظر في تطبيق الاستراتيجية على نطاق يتجاوز نطاق التجربة.

النقطة الرئيسية 2.15 تؤدي المتعضيات المكروية دوراً رئيسياً في أجزاء من دورة الكربون، منها تركيب وتفكيك كثير من الجزيئات الحيوية. وتُعتبر هاتان السيرورتان العاملين المركزيين اللذين يحددان محتوى البيئات المائية المختلفة من الأكسجين. ونظراً إلى أن المادة العضوية القابلة للتفكُّك في الماء تستهلك الأكسجين، تُعدُّ عاملاً هاماً في تحديد جودة الماء. ويمثِّل طلب الأكسجين الحيوي وطلب الأكسجين الكيميائي والكربون العضوي الكلي معايير ثلاثة شائعة الاستعمال للتعبير عن جودة الماء بتلك الطريقة.

[2] J. H. Martin [et al.], "Testing the Iron Hypothesis in Ecosystems of the Equatorial Pacific Ocean," *Nature*, vol. 371 (September 1994), pp. 123-129.

3.15 السيرورات التي تقوم بها المتعضيات المكروية: دورة النتروجين

(Microbiological processes-the nitrogen cycle)

الدورة الكبرى الثانية التي تؤثِّر في جميع أنواع الحياة على الأرض هي دورة النتروجين. لقد رأينا الصيغ الجوية للنتروجين، ورأينا أن أكاسيد النتروجين المختلفة تؤدي دوراً مركزياً في كيمياء الطور الغازي الجوي. فهي تمثِّل مكوِّنات هامة من المتساقطات الجوية، وتؤثِّر في مناخ العالم وفي التفاعلات التي تحصل في الجو الأسفل القريب والتي تحدِّد توازن تركيب وتفكيك الأوزون.

تظهر كيمياء النتروجين في كثير من الحالات البيئية في الماء وعلى اليابسة. فهي تمثِّل بصيغها المتعددة مغذِّياً أساسياً للنباتات، وهي ضرورية للحيوانات بوصفها من مكوِّنات البروتينات. إلا أن التراكيز الزائدة من الأنواع اللاعضوية يمكن أن يؤدي إلى فرط التغذية، وهي سامة لبعض المتعضيات، ومنها البشر. سوف نتحرَّى هنا بعض التأثيرات المتبادلة بين الأنواع الموجودة في البيئة المائية وفي بيئة اليابسة. وسوف نركِّز الاهتمام في السيرورات الكيميائية التي تؤدي فيها المتعضيات المكروية دور الوسيط.

يبيِّن الشكل 8.15 مخطط pE/pH لأنواع النتروجين المائية غير العضوية الأربعة. ضمن الظروف الهوائية، تكون النترات هي جنس النتروجين المستقر في كل من الماء والتربة، لكن حالة pE اللاهوائية المنخفضة تؤدي إلى إرجاع من النترات عبر النتريت إلى الأمونيا بصيغتيها: ذات البروتونات والمنزوعة البروتونات. تذكَّر أن النترات تحتل الموقع الثاني بعد الأكسجين في الأكسدة في سلسلة العوامل المؤكسِدة التي تؤكسِد الكتلة الحيوية في الماء. وبسبب مفعول عزل الإرجاع والأكسدة المذكور سابقاً، فإن قيم pE المعتدلة غير شائعة في الماء حيث يكون النتريت عادة جنساً في حالة عابرة لا يظهر إلا بتراكيز صغيرة.

ويبيِّن الشكل 9.15 التفاعلات التي تربط فيما بين الأنواع في دورة النتروجين في الجو والماء واليابسة. ويتضمن هذا الشكل عدداً من مركَّبات النتروجين الجوية التي نوقش سلوكها البيئي في الفصلين الرابع والثامن.

سوف نتحرَّى هنا باختصار الجوانب الكيميائية لتحوُّلات النتروجين الرئيسية التي تحصل ضمن الأقسام البيئية المختلفة لدورة النتروجين على الكرة الأرضية وفيما بينها.



الشكل 8.15: مخطط pE/pH **لأنواع النتروجين.**



الشكل 9.15: دورة النتروجين.

تثبيت النتروجين (Nitrogen fixation)

تفاعلات تثبيت النتروجين هي تلك التي يتحوَّل بواسطتها جزيء النتروجين الغازي إلى واحدة من صيغ النتروجين المثبَّت التي تحصل في البيئات المائية أو بيئات اليابسة، خصوصاً النترات وأيونات الأمونيوم. يتطلَّب هذا التحويل كسر الرابط N≡N القوي (تساوي طاقة الربط في الرابط N≡N الثلاثي 945 كيلو جول للمول). لذا يحتاج التفاعل إلى طاقة كبيرة.

ثمة مصادر ملائمة محدودة لهذه الطاقة العالية في الجو، منها انفراغات البرق والأشعة الكونية وذيول الشهب. ويُقدَّر أن 5×10^{6} ton y^{-1} من النتروجين يحصل تثبيتها بواسطة تلك الظواهر الطبيعية.

ويُعتبر الإنتاج الصناعي للأمونيا بواسطة سيرورة هابَر (Haber) الشهيرة مسؤولاً عن تثبيت 6×10^{7} ton y^{-1} من النتروجين:



$$N_2+3H_2 \rightarrow 2NH_3 \qquad (22.15)$$

في سيرورة هابر، الهواء هو مصدر النتروجين، وميثان الغاز الطبيعي هو مصدر الهدروجين. ويحصل التفاعل عند ضغط يساوي 3×10^{4} kPa ودرجة حرارة تساوي $500^{\circ}C$ بوجود محفِّز من النيكل. ويُستعمل جزء كبير من الأمونيا مباشرة في تسميد التربة، ويُستعمل الباقي مادة أولية لصنع البولة (اليوريا) $(NH_2)_2CO$ ومنتجات صناعية أخرى. لاحظ أن إنتاج هذه السلعة الكيميائية يحتاج إلى الغاز الطبيعي بوصفه مادة أولية ومصدر طاقة لسيرورة التركيب. لذا يُعتبر إنتاج الأمونيا عاملاً رئيسياً في اقتصاد الطاقة العالمي.

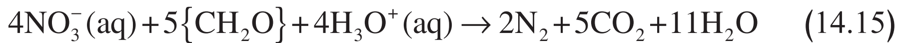
ويمكن لتثبيت النتروجين، الذي تقوم فيه متعضيات اليابسة المكروية، أن يتضمن مشاركة بكتريا من قبيل جرثومة الريزوبيوم (Rhizobium) التي تعيش متكافلة مع عُقَد على جذور نباتات من قبيل البقول والأشجار الأليفة للماء. إن هذه المتعضيات قادرة على تحفيز تحويل النتروجين الجوي إلى صيغ عضوية يمكن للنباتات استعمالها. وعلى غرارها، ثمة 15 نوعاً على الأقل من المتعضيات المكروية الحرة غير المتكافلة، من قبيل الليبوفيروم الحلزوني (Spirillum lipoferum)، التي توجد في بيئات معينة وتستطيع تثبيت ما يصل إلى $100\,kg\,ha^{-1}\,y^{-1}$ من النتروجين. ويُقدَّر أنه يجري تثبيت ما مجموعه 1.5×10^{8} ton y^{-1} من النتروجين حيوياً في التربة.

ويمكن للتثبيت الحيوي أن يحصل أيضاً بوساطة متعضيات مكروية بحرية، ومنها أنواع متنوعة من الطحالب ذات اللون الأخضر المائل إلى الزرقة والبكتريا الآزوتية Azotobacter والكلوستريديوم Clostridium. وتقدَّر الكمية التي تثبِّتها هذه الكائنات بـ 1×10^{7} ton y^{-1}.

بالمحصِّلة، يُنقل 2.3×10^{8} ton y^{-1} من النتروجين من الجو إلى الأجزاء البيئية الأخرى بواسطة تفاعلات التثبيت، ونحو 25% من تلك الكمية تنجم عن أنشطة بشرية.

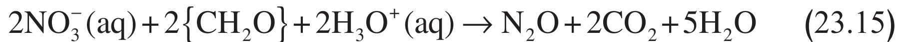
إزالة النترتة (Denitrification)

إن عامل الموازَنة الحاسم الذي يؤدي إلى عودة النتروجين من اليابسة والماء إلى الجو هو عملية إزالة النترتة (denitrification). تحصل تفاعلات إزالة النترتة غالباً في المياه العذبة الراكدة وفي مياه أعماق البحار الغنية بالمواد العضوية. وتحدث أيضاً بقدر كبير في الظروف اللاهوائية في التربة. وثمة عدة أنواع من تفاعلات إزالة النترتة، أحدها هو إرجاع النترات لتكوين غاز النتروجين، وهو تفاعل ذكرناه سابقاً حينما بيَّنا كيف أن النترات يمكن أن تكون قابلةَ إلكتروناتٍ لأكسدة المادة العضوية. تتضمن هذه السيرورة عدة خطوات تعمل فيها أيونات النتريت وأكسيد النتريك (أول أكسيد النتروجين) عمل الوسيط. ويتوسط في هذه السيرورة عدد من البكتريا المطواعة غيرية التغذية، ومنها أنواع من قبيل البسويدوموناس (Pseudomonas) والأكروموباكتر (Achromobacter). ونظراً إلى أن هذه المتعضيات غيرية التغذية، فإن كثيراً من المادة العضوية السهلة التفكيك تخضع لإزالة النترتة:



$$4NO_3^-(aq)+5\{CH_2O\}+4H_3O^+(aq)\rightarrow 2N_2+5CO_2+11H_2O \qquad (14.15)$$

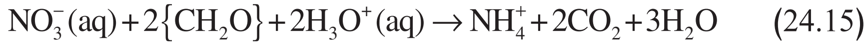
والناتج الغازي الثاني الذي يتكوَّن حينما تحصل إزالة النترتة بوجود مقدار ضئيل من الأكسجين هو أكسيد النتروز:



$$2NO_3^-(aq)+2\{CH_2O\}+2H_3O^+(aq)\rightarrow N_2O+2CO_2+5H_2O \qquad (23.15)$$

إن الزيادة في نسب مزج أكسيد النتروز في الجو، التي رُصِدت في العقود السابقة، تعود جزئياً إلى معدَّلات إزالة النترتة الزائدة الناجمة عن المعدَّلات الكبيرة لاستعمال الأسمدة الآزوتية في شتى أنحاء العالم.

والنوع الثالث من إزالة النترتة يؤدي إلى تحرير أيونات الأمونيوم التي تصبح متاحة للاستعمال في تركيب بروتين الخلية في المتعضيات المكروية نفسها. وحين دخول الناتج بنية الخلية، يسمى التفاعل بإزالة النترتة الاستيعابية أو التمثيلية (assimilatory denitrification). أما في الظروف القلوية، فتبقى الأمونيا في صيغة منزوعة البروتونات يمكن من خلالها أن تنطلق إلى الجو. وعلى غرار التفاعلات التي تعطي غازَيْ النتروجين وأكسيد النتروز، هذا مثال لإزالة النترتة الاستيعابية. وفي حالة انعدام الأكسجين المنحل في التربة المشبعة بالماء على سبيل المثال، تمثِّل البكتريا المزيلة للنترتة أحد الأنواع التي تتوسط في التفاعل لتكوين الأمونيوم أو الأمونيا:



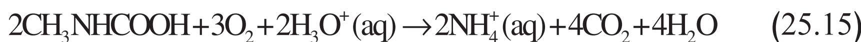
$$NO_3^-(aq) + 2\{CH_2O\} + 2H_3O^+(aq) \rightarrow NH_4^+ + 2CO_2 + 3H_2O \qquad (24.15)$$

الاحتراق (Combustion)

يحتوي الوقود الأحفوري والكتلة الحيوية القابلة للاحتراق على النتروجين بنسب متفاوتة تبعا لطبيعة الوقود. وحين حرق هذه المواد، يعود النتروجين بمعظمه إلى الجو بصيغة مركَّبات أكاسيد نتروجينية NO_x . وتتولَّد أكاسيد نتروجينية إضافية، حتى في حالة عدم وجود نتروجين في الوقود، وذلك من تفاعل النتروجين والأكسجين الموجودين في الهواء في أثناء الاحتراق. وتزداد مقادير أكاسيد النتروجين التي تتكوَّن في هذا التفاعل مع ازدياد درجة حرارة الاحتراق. وقد نوقشت هذه التفاعلات بمزيد من التفصيل في الفصلين الأول والثاني.

الأمْوَنة (Ammonification)

تحتوي المادة العضوية على نتروجين بنسب تختلف من أقل من جزء واحد حتى عدة أجزاء من مئة تبعاً للمتعضي ولنوع نُسُجه. ويكون معظم النتروجين فيها بصيغة حموض أمينية في البروتين. وحينما تتفكَّك المادة العضوية في الماء والتربة، ينطلق النتروجين أولا بصيغة مُرجَعة هي أيونات الأمونيوم أو الأمونيا تبعاً لعامل حموضة الوسط المحيط pH. ويُعتبر تحويل النتروجين من صيغة عضوية إلى صيغة لاعضوية نوعاً من المعْدَنة يسمى الأمْوَنة (ammonification). تتصف روابط الكربون والنتروجين بأنها سهلة الاستجابة للتفاعل نسبياً، ولذا يحصل التفاعل بسرعة:



$$2CH_3NHCOOH + 3O_2 + 2H_3O^+(aq) \rightarrow 2NH_4^+(aq) + 4CO_2 + 4H_2O \qquad (25.15)$$

النترتة (Nitrification)

النترتة (nitrification) هي سلسلة التفاعل التي تقوم بها المتعضيات المكروية التي أشرنا إليها في مطلع هذا الفصل. تتعرض أيونات الأمونيوم، الموجودة في الماء أو التربة نتيجة للأمْوَنة أو المضافة إليهما على شكل سماد يحتوي على الأمونيوم (كبريتات الأمونيوم، نترات الأمونيوم، البولة، الأمونيا)، إلى الأكسدة في البيئة المهوَّاة. وتقع القيمة المثلى لعامل الحموضة البيئي للنترتة بين 6.5 و8، ويتناقص معدل التفاعل تناقصاً ملحوظاً عندما تقل قيمة pH عن 6. ويحصل التفاعل في خطوتين تسمَّيان معاً النترتة (لاحظ أن ثمة عدة أنواع من إزالة النترتة، وأن واحداً منها فقط، أي التفاعل 24.15، هو معكوس النترتة من حيث الجوهر). ويؤدي دور الوسيط في كلا النوعين من النترتة (التفاعلين 2.15 و26.15) بكتريا ذاتية التغذية:



$$2NH_4^+(aq) + 3O_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{nitrosomonas}} 2NO_2^-(aq) + 4H_3O^+(aq) \qquad (2.15)$$



$$2NO_2^-(aq) + O_2 \xrightarrow{\text{nitrobacter}} 2NO_3^-(aq) \qquad (26.15)$$

والتفاعل الكلي (الذي سبق أن رأيناه) هو:



$$NH_4^+(aq) + 2O_2 + H_2O \rightarrow NO_3^-(aq) + 2H_3O^+(aq) \qquad (1.15)$$

بتعبير آخر، يُعتبر التفاعل الكلي تبسيطاً مفرطاً لما يحصل في الواقع. فإلى جانب أكسدة النتروجين المُرجَع، يحصل استيعاب لبعض النتروجين في بروتوبلازما الجرثوم لتكوين خلايا لها الصيغة التجريبية التقريبية $C_5H_7O_2N$. لكن هذا الاستيعاب يؤدي إلى استهلاك نحو 0.2% من النتروجين الأصلي، ولذا يكون معظم النترات الناتجة متاحاً لاستعمالات أخرى.

المثال 6.15 **تأثير النترتة في عامل الحموضة**

من نتائج خطوة النترتة الأولى تَرافُقها بتحرير أيونات هدروجين تجعل البيئة المحلية حمضية. افترض أننا نتعامل مع ماء يحتوي على قلوية $CaCO_3$ مقدارها $90\,mg\,L^{-1}$،

وعامل حموضته يساوي 6.8. عند هذه القيمة لعامل الحموضة، يمكن افتراض أن كل القلوية ناجمة حصراً عن الأيونات HCO_3^-، ولذا يساوي تركيزها المولي $1.8\times10^{-3}\ mol\,L^{-1}$.

إذا جرت نترتة $6.0\,mg\,L^{-1}$ (نتروجين) من $4.3\times10^{-4}\ mol\,L^{-1}$ من NH_4^+ موجودة في الماء، نتج $8.6\times10^{-4}\ mol\,L^{-1}$ من أيونات الهدرونيوم. وقبل حصول النترتة:

$$K_{al}=\frac{a_{H_3O^+}[HCO_3^-]}{[CO_2]}=\frac{10^{-6.8}\times1.8\times10^{-3}}{[CO_2]}=4.5\times10^{-7}$$

ضمن هذه الظروف، وُجِد أن قابلية انحلال ثاني أكسيد الكربون $[CO_2]$ في حالة التوازن تساوي $6.3\times10^{-4}\ mol\,L^{-1}$.

وبعد النترتة، وبافتراض أن المنظومة مغلقة، يتحوّل بعض كربونات الهدروجين إلى ثاني أكسيد كربون مائي. حينئذ تساوي التراكيز النهائية:

$$[HCO_3^-]=(1.8\times10^{-3}-8.6\times10^{-4})=9\times10^{-4}\ mol\,L^{-1}$$

$$[CO_2](aq)=(6.3\times10^{-4}+8.6\times10^{-4})=15\times10^{-4}\ mol\,L^{-1}$$

وضمن الظروف الجديدة:

$$K_{al}=\frac{a_{H_3O^+}[HCO_3^-]}{[CO_2]}=\frac{10^{-pH}\times9\times10^{-4}}{15\times10^{-4}}=4.5\times10^{-7}$$

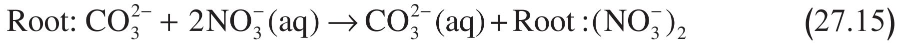
$$[H_3O^+]=7.6\times10^{-7}$$

$$pH=6.12$$

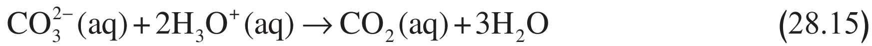
لقد انخفضت قيمة pH في هذه المنظومة المغلقة إلى 6.12. وإذا أخذنا في الحسبان مبادلة ثاني أكسيد الكربون مع الجو، فإن ذلك يغيِّر نتيجة الحساب.

التناول (التمثيل) (Uptake (assimilation))

يعتبر النتروجين، بعد الكربون والأكسجين والهدروجين، أكثر العناصر أهمية من الناحية الكمية لنمو النباتات والمتعضيات المكروية في الماء والتربة. فالقيمة الوسطى لتركيز النتروجين في نُسُج كثير من المحاصيل الزراعية تساوي نحو 1.5% كتلياً. ويتصف الأمونيوم والنترات بأنهما مصدران للغذاء. والأمونيوم هو الصيغة المفضلة، إلا أن النترات هي جنس مستقر وشائع في البيئات الجيدة التهوية. والخطوة الأولى من تمثيل النترات هي مبادلة الأيونات عند الجذر أو سطح المتعضي المكروي، وهذه من حيث الجوهر سيرورة لتعديل الحموضة. ذلك لأن الأيونات السالبة التي تخرج من الخلية هي عادة أيونات حمض ضعيف من قبيل الكربونات (التفاعل 27.15). وبعد تحرُّر الكربونات في المحلول المجاور لخلايا الجذر أو المتعضي المكروي، تكون قادرة على العمل قابلات للبروتونات (التفاعل 28.15):



$$\text{Root: } CO_3^{2-} + 2NO_3^-(aq) \rightarrow CO_3^{2-}(aq) + \text{Root}:(NO_3^-)_2 \qquad (27.15)$$



$$CO_3^{2-}(aq) + 2H_3O^+(aq) \rightarrow CO_2(aq) + 3H_2O \qquad (28.15)$$

أي إن الحموضة المتولِّدة في منظومة مغلقة من النترتة تتعدَّل جزئياً على الأقل بالاستيعاب. لذا يُعتبر تناول النترات وسيلة لشل حركة أنواع النتروجين حيوياً، وفي نفس الوقت، لتعديل الحموضة.

تبادل وامتزاز الأيونات اللاحيويان (Abiotic ion exchange and adsorption)

رأينا أن معظم سطوح الغروانات في الرواسب والتربة سالبة الشحنة، وهذا ما يجعلها قادرة على مبادلة الأيونات الموجبة. لذا يمكن شل حركة أيونات الأمونيوم الموجبة بكيمياء الأرض من خلال الاحتفاظ العكوس بها من قبل الصلصالات والمادة العضوية ومواد التربة الأخرى:



$$\text{Soil}^- \bullet K^+ + NH_4^+(aq) \rightarrow \text{Soil}^- \bullet NH_4^+ + K^+(aq) \qquad (29.15)$$

وخلافاً لذلك، فإن النترات، التي هي أكثر أنواع النتروجين اللاعضوية أهمية في الظروف الهوائية، هي أيون سالب ولا توجد تأثيرات متبادلة بينها وبين التربة بتلك الطريقة. يُضاف إلى ذلك أن النترات، مقارنة بالفوسفات والربيطات الممكنة الأخرى، تستطيع عادة تكوين المعقَّدات، الضعيفة فقط، مع معظم المعادن. لذا ثمة ميل قليل لديها نحو المشاركة في تفاعلات امتزاز معينة مع مكوِّنات صلبة الطور. لذا تكون النترات جنساً نقّالاً في إطار الكيمياء الجيولوجية.

التسرُّب (Leaching)

النتيجة النهائية للسيرورات الحيوية والكيميائية الجيولوجية هي أن حركة أيون الأمونيوم تُشل بتلك السيرورات، في حين أن حركة النترات تخضع إلى السيطرة الحيوية فقط. لذا فإن النترات سهلة التسرب عبر التربة إلى المياه السطحية أو الجوفية ضمن عدد من الظروف البيئية الخاصة:

- حيث يوجد قليل من النباتات الحية، أو لا شيء منها، ومن أمثلة تلك الأماكن الحقول المهجورة والغابات المُجتثة كلياً.
- في الحالات التي تكون فيها النباتات غير نشطة على غرار ما يحصل في فصل الشتاء. يُعتبر خزن فضلات الحيوانات الغنية بالنتروجين في الأماكن المفتوحة مشكلة خطيرة. فالنتروجين بتراكيز عالية بصيغة نترات يمكن أن يتسرب بسهولة من الروث الخامل حيوياً إلى الماء عبر التربة.
- في أماكن الزراعة الكثيفة حيث تزيد كميات الأسمدة الآزوتية المستعملة على حاجة النبات.

إن ثمة عواقب بيئية وخيمة لتسرب النتروجين الفائض إلى التجمُّعات المائية.

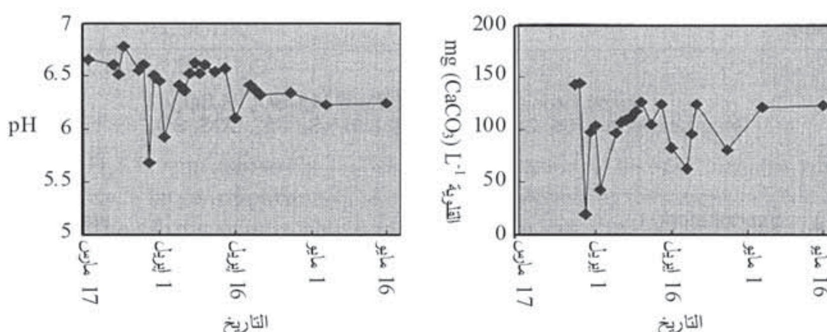
ونظراً إلى كون النترات مغذِّياً أساسياً للنباتات والمتعضيات المكروية المائية، فإن زيادة كميتها يمكن أن تؤدي إلى فرط تغذية في التجمُّعات المائية. ومع أننا أشرنا سابقاً إلى أن الفوسفور، لا النتروجين، هو غالباً المغذِّي المحدِّد في البحيرات والأحواض، فإن ثمة كثيراً من الاستثناءات. ففي فلوريدا في جنوب الولايات المتحدة، توجد معدنيات

تحتوي على الفوسفات في القاعدة الصخرية في أغلب مناطق الولاية. لكنْ ومع أن معظم المياه السطحية والجوفية هناك غني بالفوسفور المنحل والجسَيْمي، فإن زيادة فرط التغذية تعتمد على وجود مركَّبات نتروجين كافية، وعلى وجه الخصوص النترات.

وحيثما وردت النترات إلى الماء من الرواسب الحمضية أو نتيجة لنترتة مركَّبات النتروجين المُرجَعة، فإن الحموضة المقترنة بها يمكن أن تطغى على قلوية التجمُّع المائي. يبين الشكل 10.15 عامل الحموضة والقلوية في ماء سطح بحيرة توركي الصغيرة، وهي بحيرة تقع على مسافة 65 كيلو متراً إلى الشمال من أونتاريو بكندا. تشتمل البيانات التي في الشكل على المدة من 19 مارس (آذار) حتى 17 مايو (أيار) عام 1982، وهي مدة تتضمن موسم ذوبان الثلوج الربيعي في بداية شهر أبريل (نيسان). في أثناء تلك المدة، يؤدي ذوبان الثلوج والجليد إلى ازدياد تيار الماء الحمضي الذي يُخفِّض قلوية وعامل حموضة البحيرات والأنهار في منطقة تجمُّع المياه. وتحصل العودة إلى الوضع الطبيعي بسبب امتزاج المياه السطحية والمياه العميقة التي لم تتأثَّر كثيراً، ويؤدي تعديل الحموضة البطيء بالتفاعل مع معدنيات التربة والرواسب إلى العودة التدريجية إلى الظروف العادية.

وتتعلق المشكلة الثالثة بسمِّية النترات للبشر والثدييات الأخرى. لقد حدَّد كثير من التشريعات التركيز الأعظمي المسموح به للنترات في ماء الشرب في المجال $10\text{-}50\,mg\,L^{-1}$. في الواقع، النترات نفسها ليست سامة، أما النتريت فهي جنس شديد السمِّية ويتكوَّن بإرجاع النترات بواسطة الجرثومة إشريشيا كولاي e coli الموجودة في أمعاء الثدييات. ويتفاعل النتريت المتكوِّن بهذه الطريقة مع الهيموغلوبين مؤدياً إلى نقص شديد بالأكسجين، خاصة لدى الأطفال. ويمكن أيضاً أن يتفاعل مع أمينات وأميدات ثانوية ليكوِّن النتروسامينات (N-nitrosamines) التي يمكن أن تكون مسرطنة.

النقطة الرئيسية 3.15 تتضمن دورة النتروجين في الكرة الأرضية سيرورات جوهرية في جميع أقسام البيئة. وكثير من تلك السيرورات هو تفاعلات حيوية كيميائية إلى حد بعيد.



الشكل 10.15: تغيرات عامل الحموضة والقلوية ($mg\ (CaCO_3)\ L^{-1}$) عند عمق يساوي 1 متر في بحيرة توركي الصغيرة بأونتاريو بكندا خلال المدة من 19 مارس (آذار) حتى 17 مايو (أيار) عام 1982. لاحظ انحرافات pH الكبيرة حتى 5.5–6، والقلوية الشديدة الانخفاض. اقتُبست البيانات من:

W. Kwain and J. R. M. Kelso, "Risk to Salmonids of Water Quality in the Turkey Lakes Watershed as Determined by Bioassay," *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, vol. 45, suppl. 1 (1988), pp. 127-135.

4.15 السيرورات التي تقوم بها المتعضيات المكروية: دورة الكبريت (Microbiological processes—the sulfur cycle)

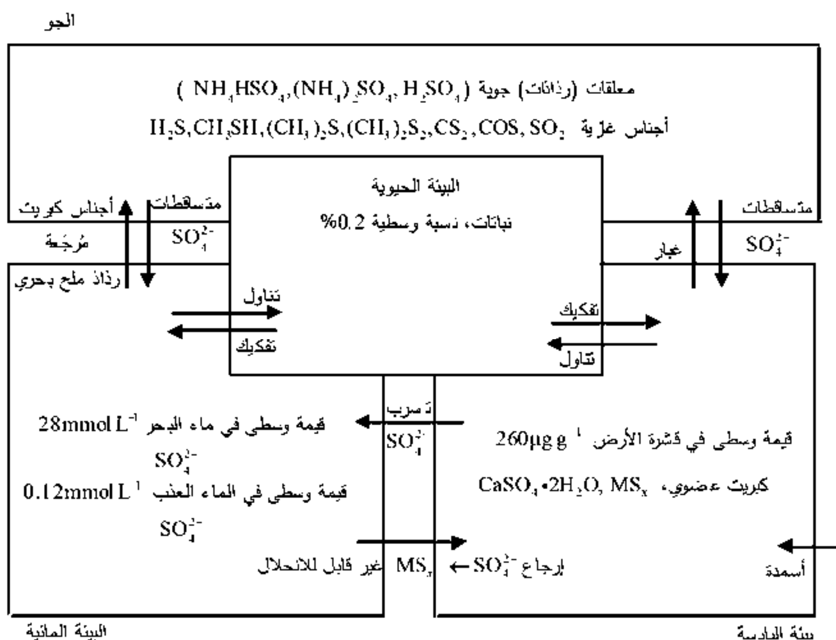
على غرار النتروجين، تؤثِّر كيمياء الكبريت كثيراً في السيرورات التي تحصل في جميع الأقسام البيئية على الأرض. ففي الجو، تُحوِّل تفاعلات الأكسدة الأنواع التي في حالة أكسدة منخفضة إلى كبريتات، وتعمل معلَّقات (رذاذات) الكبريتات نوى تكاثفٍ لتكوين الغيوم، ويمثِّل حمض الكبريت واحداً من مكوِّنات التحميض الرئيسية في المتساقطات الجوية. وفي البيئة المائية والتربة، يوجد الكبريت في كثير من الصيغ العضوية واللاعضوية التي تُبدي حالات أكسدة من 2− حتى 6+. أما أهم صيغ الكبريت المعدنية المُرجَعة والمؤكسَدة فهي الكبريتيدات التي من قبيل البايرايت pyrite (FeS_2) والكبريتات، ومنها الجبس $CaSO_4 \bullet 3H_2O$. وتوجد مقادير ضئيلة من الكبريت على شكل شوائب في كثير من الصخور.

يقارب تركيز الكبريتات في المحيطات في العالم نحو $28\,mmol\,L^{-1}$. أما تركيزها في الماء العذب فهو متغيِّر وأصغر كثيراً، وقيمته الوسطى تساوي نحو $0.12\,mmol\,L^{-1}$، ومع ذلك يبقى الكبريت واحداً من الأنواع الرئيسية في البحيرات

والأنهار. وفي البيئات المُرجِعة، تتكوَّن أنواع كيميائية في الحالة 2− تحتوي على الكبريت. وعلى غرار النتروجين، يُعتبر الكبريت مغذِّياً أساسياً للمتعضيات المكروية والنباتات، لكن الكميات الضرورية لها منه تقل بنحو مرتبة كِبَر، وهو نادراً ما يكون المغذِّي الذي يحدِّد النمو الحيوي. ومع ذلك يؤدي دوراً هاماً في عدد من السيرورات البيئية في الماء وعلى اليابسة.

عرضنا سابقاً مخطط pE/pH للكبريت في الشكل 5.10 الذي يبيِّن أن الصيغ اللاعضوية الرئيسية لهذا العنصر في البيئة المائية هي كبريتات في الظروف المهوَّاة، وكبريتيد الهدروجين ذو البروتونات في الظروف الحمضية غير المهوَّاة، أو المنزوع البروتونات في الظروف القلوية غير المهوَّاة. أما الكبريت بصيغته العنصرية فهو جنس نادر عابر في البيئة المائية وعلى اليابسة.

يُري الشكل 11.15 دورة الكبريت. لقد ناقشنا بعض جوانب التفاعلات التي تعطي أنواع كبريت غازية والتفاعلات الجوية نفسها في الفصل الخامس. وسوف نتحرَّى الآن باختصار ثلاث سيرورات من الدورة تحصل في الماء والرواسب والتربة.

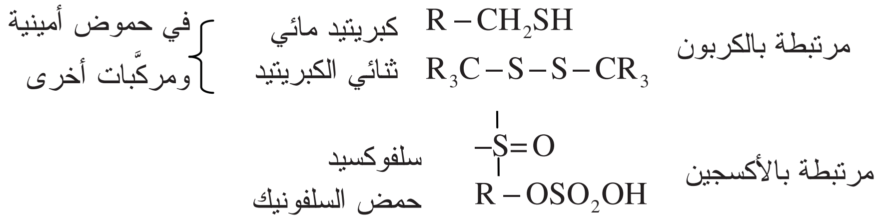


الشكل 11.15: دورة الكبريت.

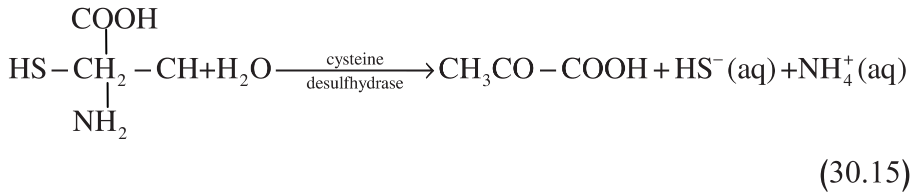
تحرير الكبريت أثناء تفكيك المادة العضوية

(Sulfur release during organic matter decomposition)

يوجد الكبريت في المادة العضوية بصيغ مرتبطة بالكربون أو مرتبطة بالأكسجين:



وحينما تخضع المادة العضوية إلى تفكيك بواسطة المتعضيات الحيوية، يحصل تحوُّل فوري للمجموعات المحتوية على الكبريت في المركَّبات العضوية. يوجد الكبريت العضوي المرتبط بالكربون بوصفه مكوِّناً لبروتين بصيغة سيستئين (cysteine) حمض أميني، وتحصل معدَنته بسيرورة (غير مؤكسِدة وغير مُرجِعة) وفق المبيَّن في التفاعل 30.15. والإنزيم المسؤول عن التفاعل يأتي من أنواع جرثومية متنوعة:



$$HS-CH_2-\underset{NH_2}{\overset{COOH}{CH}}+H_2O \xrightarrow[\text{desulfhydrase}]{\text{cysteine}} CH_3CO-COOH+HS^-(aq)+NH_4^+(aq) \qquad (30.15)$$

الـ desulfhydras هو إنزيم نزع كبريت آز الماء. يساوي pK_{a1} الـ H_2S نحو 7. لذا فإن جزءاً كبيراً من الكبريتيد يوجد في البيئة المرجِعة، التي يكون عامل حموضتها أقل من المعتدل، على شكل جزيء غير متفكِّك، وهذا هو ما يعطي الرائحة الكريهة المميِّزة لهذا الغاز. وهذا ما يُلاحظ عادة في بعض المستنقعات والأراضي المبلولة الأخرى. إن كبريتيد الهدروجين سام أيضاً.

وفيما يخص الكبريت العضوي المرتبط بالأكسجين، تتضمن معدنته بواسطة المتعضيات المكروية فصلاً حلمهيا للرابط $S-O$ بواسطة إنزيمات السلفاتاز sulfatase:

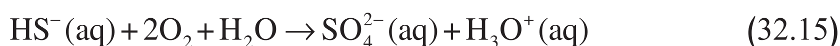


$$ROSO_2O^- + 2H_2O \rightarrow ROH + SO_4^{2-} + H_3O^+ \qquad (31.15)$$

وتبقى الكبريتات في الظروف البيئية العامة بصيغتها المنزوعة البروتونات لأن قيمة pK_a تساوي 1.92.

أكسدة الكبريتات (Sulfide oxidation)

في الظروف المهوَّاة ذات الـــ pE العالية، تكون الكبريتات غير مستقرة وتتأكسد بسهولة بطرائق مختلفة. ويمكن لأنواع الكبريتيد المختلفة أن تكون قد تكوَّنت في أثناء تفكُّك المادة العضوية (التفاعل 30.15) أو يمكن أن تكون قد وُجِدت على شكل معدنيات كبريتيدية توضَّعت في مرحلة سابقة في الرواسب أو التربة. لكن بقطع النظر عن أصلها، فإن التفاعل 32.15 يصف أكسدتها لتكوين الكبريتات:



$$HS^-(aq) + 2O_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) \qquad (32.15)$$

تتضمن البكتريا الذاتية التغذية الكيميائية الرئيسية المسؤولة عن أكسدة الكبريتات الجنس الشائع من البكتريا تيوباسيلُّوس تيوأوكسيدانس (Thiobacillus thiooxidans). توجد هذه البكتريا في معظم المياه والرواسب والتربة المحتوية على الأكسجين، وهي تتكاثر بسرعة حين توفير الكبريتات لها. وينتُج عن التفاعل في نفس الوقت أيونات هدروجين أيضاً، ولذا يكون سيرورة تحميض.

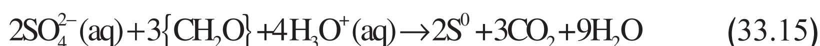
تُعتبر هذه التفاعلات التي تقوم بها المتعضيات العضوية وغيرها هامة في البيئات الساحلية البحرية وضمن ركام الفضلات المحتوية على الكبريت التي من قبيل بقايا المناجم الكبريتايتية. وسوف نناقش بعض الحالات الخاصة في فصول لاحقة.

إرجاع الكبريتات (اختزالها) (Sulfate reduction)

تُرجَع الكبريتات في البيئة المائية المُختزلة (pE منخفضة) الغنية بالمواد العضوية بسهولة إلى أنواع 2− في حالة الأكسدة، وإلى حد أقل في الحالة 0:



$$SO_4^{2-}(aq) + 2\{CH_2O\} + H_3O^+(aq) \rightarrow HS^-(aq) + 2CO_2 + 3H_2O \qquad (16.15)$$



$$2SO_4^{2-}(aq) + 3\{CH_2O\} + 4H_3O^+(aq) \rightarrow 2S^0 + 3CO_2 + 9H_2O \qquad (33.15)$$

التفاعل 16.15 هو التفاعل الذي استعملناه سابقاً لوصف أكسدة المادة العضوية. وهو يؤدي إما إلى انبعاث غاز كبريتيد الهدروجين (عند pE منخفضة) أو إلى تكوين كبريتات مائية قابلة وغير قابلة للانحلال. إن كثيرا من رواسب البحار ومصبات الأنهار وتجمُّعات المياه العذبة، إضافة إلى التربة المشبعة بالماء، يحتوي على بكتريا مُرجِعة للكبريتات. وأكثر تلك البكتريا شيوعاً هي نازعات الكبريت Desulfovibrio desulfuricans، وهي بكتريا لاهوائية مقيدة تنمو عند قيم pH تزيد على 5.5. أما جنسا الكبريتات المتولِّدان H_2S أو HS^- فهما سامان للحياة المائية، ويمكنهما أيضاً التفاعل مع المعادن الموجودة في الرواسب أو التربة، ومنها الحديد (II)، لتعطي الكبريتيدات غير القابلة للانحلال الموجودة في الحمأة البحرية.

ويمكن أيضاً لكبريتيد ثنائي الميثيل أن ينتُج من إرجاع الكبريتات في البيئات ذات الـــ pE المنخفضة. وتقوم بإنتاج هذا الجنس وغازات الكبريت المُرجَعة الأخرى عوالق بحرية موفرة بذلك طريقة هامة للتحرير الطبيعي لمركَّبات الكبريت وانبعاثها إلى الجو. ويُعتبر كبريتيد ثنائي الميثيل جنس كبريت مُرجَعاً ذا أهمية خاصة، وحلقة مفتاحية في دورة الكبريت العامة.

النقطة الرئيسية 4.15 إن كيمياء الكبريت، مثل كيمياء النتروجين، محكومة بسيرورة مُرجِعة مؤكسِدة من حيث المبدأ تقوم بها متعضيات مكروية في البيئة المائية وبيئة اليابسة.

مراجع للاستزادة (Additional Reading)

1. Alexander, Martin. *Introduction to Soil Microbiology*. 2nd ed. Malabar, Florida: Krieger Publishing Co., 1991.
2. Paul, E. A. and F. E. Clark (eds.). *Soil Microbiology and Biochemistry*. 2nd ed. London: Academic Press, 1996.
3. Rheinheimer, G. *Aquatic Microbiology*. 3rd ed. Chichester [West Sussex]; New York: J. Wiley, 1985.

4. Tate, Robert L. (III). *Soil Microbiology*. 2nd ed. New York: John Wiley, 2000.

مسائل (Problems)

1. بافتراض أن ثابت قانون هنري K_H للأكسجين في الماء عند $25^\circ C$ يساوي $1.3 \times 10^{-8}\ mol\,L^{-1}\,Pa^{-1}$، بيِّن سبب كون قيمة طلب الأكسجين الحيوي BOD التي تزيد على $5\ mg\,L^{-1}$ دليلاً على تلوُّث الماء.

2. افترض أن الصيغة العامة للمادة العضوية المنحلة في الماء هي $\{CH_2O\}$، وأن ثمة $1\ mg\,L^{-1}$ (كربون) في محلول مائي لمادة عضوية. احسب كتلة الأكسجين (mg) المنحلة في نفس الحجم اللازمة لأكسدتها كلياً. استعمل هذا الحساب لوضع علاقة بين طلب الأكسجين الكيميائي COD والكربون العضوي المنحل DOC. وكرِّر الحساب باستعمال الصيغة العامة للمادة الدُّبالية المنحلة (الشكل 3.12). افترض تفاعل الكربون والهدروجين فقط في المادة الدُّبالية.

3. في تجربة التسميد بالحديد لزيادة نمو العوالق النباتية في المحيطات، ما هي أنواع الحديد التي تتوقَّع أن تكون في حالة توازن إذا أُضيف الحديد في البداية بصيغة كلوريد الحديد (III)؟

4. يساوي معدَّل إنتاج ثاني أكسيد الكربون عادة 5-50 mg في اليوم لكل 1 kg من تربة غنيةٍ بالعضويات وموجودةٍ في مخبر ضمن ظروف متحكَّم فيها، عند درجة حرارة ضمن المجال $20\text{-}30^\circ C$ المعتدل. قدِّر عدد كيلو غرامات ثاني أكسيد الكربون الذي يتحرر من حقل تساوي مساحته 1 هكتار ضمن نفس الظروف.

5. يُقصد بالمعدَنة تفكيك الصيغ العضوية لعنصر وتحويلها إلى صيغ لاعضوية. وفي الحالات البيئية، غالباً ما تقوم بذلك متعضيات مكروية. بيِّن ما هي صيغ النتروجين التي يمكن أن توجد في الماء أو التربة بوصفها متفاعلات ونواتج لسيرورة المعدَنة.

6. استعمل الجداول الكيميائية الحرارية لحساب قيم pE° لنصف التفاعل الإرجاعي الذي يتضمن النترات $NO_3^-(aq)$ في الحالات الثلاث التي يكون فيها الناتج $NH_4^+(aq)$ و $N_2O(g)$ و $N_2(g)$. ثم احسب قيم $pE^\circ(w)$ لنفس التفاعلات الثلاثة. ما هو المغزى البيئي لهذه النتائج؟

7. تكوُّن الأمونيا هو سيرورة يمكن أن تؤدي إلى نقل النتروجين من المنظومات المائية إلى الجو. ناقش الظروف البيئية التي تسهِّل هذه السيرورة. هل تتوقَّع أن يكون تكوُّن الأمونيا كبيراً (أ) في مستنقع حمضي و(ب) في المحيطات؟

8. يتصف ماء بعامل حموضة يساوي 6.7 وبقلوية تبلغ $110\,mg\,CaCO_3\,L^{-1}$. احسب التركيز الأعظمي ($mg\,N\,L^{-1}$) للــ NH_4^+ الذي يمكن نترتته بدون أن ينخفض عامل حموضة الماء عن 6. افترض أن المنظومة مغلقة.

9. لماذا تنبعث أنواع الكبريت الغازية المُرجَعة من حقول الأرز والمستنقعات وحدود البحيرات القريبة من الشاطئ، وليس من البحيرات المفتوحة، برغم أن مركَّبات الكبريت المُرجَعة توجد في رواسب جميع تلك الأمكنة؟

10. هل تتوقَّع أن تكون انبعاثات الكبريت الغازية من تربة مراعٍ مدارية أكبر من تلك الانبعاثات من تربة غابة مدارية كثرة الأمطار؟ ما هي الأنواع الغازية التي يُحتمل انطلاقها؟

11. باستعمال بيانات من الملحق ب−2، احسب معادلة pE/pH للحدود SO_4^{2-}/SO_3^{2-}، وارسمها على مخطط الكبريت. ما هو مغزى هذا المنحني من حيث استقرار أنواع الكبريت في البيئة المائية؟

12. تساوي قيمة pE لعينة ماء جوفي 1.2-، ويساوي عامل حموضتها pH=8.83. ويساوي تركيز SO_4^{2-} فيها 2.29 mM، وتركيز HS^- 0.003 mM. هل المنظومة في حالة توازن؟

الفصل السادس عشر

تلوُّث الماء والمعالجة الكيميائية لمياه الفضلات

(Water Pollution and Waste-Water Treatment Chemistry)

المواضيع المشمولة

تلوُّث المياه في الحالات المختلفة، والحدُّ منه

- تعاريف التلوُّث
- مفاهيم السمِّية
- جودة الماء: ماء الشرب وماء الري
- مياه الصرف الصحي في المدن: الخصائص والمعالجة

أكَّدنا في مطلع هذا الكتاب أن اهتمامنا سوف يتركَّز في بنية البيئة الطبيعية، وفي السيرورات التي تحصل فيها، وأنواع التغيُّرات التي تنجم عن الأنشطة البشرية. وفيما يخص كثيراً من القضايا، ناقشنا تلك الجوانب، ومنها الكيفية التي يُؤثِّر بها البشر في بنية البيئة وسيروراتها. واستعملنا في تلك النقاشات أحياناً الكلمة "تلوُّث"، لكننا لم نُعطها حقَّها في تعريف معناها الفعلي. والآن، في سياق الحديث عن كيمياء الماء، من الملائم تحرِّي

هذا المفهوم. وبعد النظر في الكيفية التي يمكن بها تعريف التلوُّث، سوف نستقصي الطريقة التي يظهر بها التعريف في الحالات المختلفة. ونظراً إلى كون مياه الصرف الصحي التي تتدفق من المدن واحدة من المصادر الرئيسية لتلوُّث المياه، فإننا سوف نبذل بعض الجهد في مناقشة كيمياء سيرورات معالجة المياه.

ما هو التلوُّث؟ (What is pollution?)

يمكن تعريف التلوُّث بطرائق مختلفة، ومن الجدير التبصُّر بعناية بالتعاريف المختلفة. فيما يخص البيئة المائية، يمكن لأحد التعاريف المتطرِّفة أن ينص على أنه إذا لم يكن الماء مكوَّناً من H_2O 100% (أي إذا لم يكن صافياً تماماً من الناحية الكيميائية)، كان ملوَّثاً إلى حدٍّ ما على الأقل. من الواضح أن هذا التعريف ليس معقولاً، وهو محدود الفائدة. فكل قطرة ماء على تماس مع الهواء الجوي تحتوي على غازات منحلة فيها، منها الأكسجين وثاني أكسيد الكربون، وكل قطرة ماء على تماس مع الرواسب والصخور تحتوي على مكوِّنات منحلة فيها من قبيل أجناس السليكون والكالسيوم. وهذه المكوِّنات طبيعية كلياً، وبعضها في الواقع جوهري لدعم الحياة المائية.

وبغية إعطاء مؤشرات إلى تراكيز الأجناس المنحلة في الماء الطبيعي النقي يمكن تحرِّي تحليلات لمياه يُفترض أنها نقية طازجة. على سبيل المثال، يمكننا العثور في المنشورات الكثيرة عن الكيمياء البحرية على بيانات عن تركيب ماء "البحر المفتوح". تنطوي العبارة ماء "البحر المفتوح" على أن الماء لم يتعرَّض إلى إضافات هامة من كيمياويات ناجمة عن أنشطة بشرية من قبيل تلك التي يمكن أن توجد في مناطق ساحلية، ولذا فإنه يمثِّل التركيب الصحيح لماء البحر الطبيعي. طبعاً، مثل هذا الماء غير موجود بالمعنى الحرفي للصفة. يتضمن الجدول 1.9 القيم الوسطى للعناصر الرئيسية في مياه البحر المفتوح، ويتضمن الملحق ب−1 لائحة أكمل. ويتضمن الجدول 1.16 نتائج تحليلية لبعض العناصر الضئيلة الأثر في عيّنة ماء بحر مفتوح جيدة التوصيف أُخِذت من جنوب شرق برمودا في شمال المحيط الأطلسي. قد تكون بعض القيم المعطاة هنا مفاجئة، خاصة تركيز الحديد القليل وتركيز المولبدن الكبير جداً، على سبيل المثال.

الجدول 1.16 تراكيز بعض العناصر الثانوية والضئيلة المقدار في عيّنة من ماء بحر مفتوح(*)

العنصر	التركيز ($\mu g\,L^{-1}$) ± حد الثقة 95%
زرنيخ	1.65 ± 0.19
كادميوم	0.029 ± 0.004
كروم	0.175 ± 0.010
كوبالت	0.004 ± 0.001
نحاس	0.109 ± 0.011
حديد	0.224 ± 0.034
رصاص	0.039 ± 0.006
منغنيز	0.022 ± 0.007
موليبدن(**)	11.5 ± 1.9
نيكل	0.257 ± 0.027
سلينيوم (IV)	0.024 ± 0.004
يورانيوم	3.00 ± 0.15
زنك	0.178 ± 0.025

(*) العيّنة هي مادة معيارية وفقاً للمقياس NRC Standard Reference Material NASS-2 أُخذت من موقع عمقه 1300 متر ويقع إلى الجنوب الشرقي من برمودا في شمال المحيط الأطلسي.

(**) هذا التركيز العالي للموليبدن غير مألوف، ومع ذلك فهو شائع في جميع محيطات العالم.

وعلى غرار ماء البحر، ثمة بيانات متوفِّرة عن الماء العذب الصافي أيضاً من مواقع مخلفة. ويتضمن الملحق ب-1 التراكيز الوسطية في مياه الأنهار. قد يتوقَّع المرء أن يجد أنقى المياه في أقاصي الشمال أو الجنوب أو في الجداول المتكوِّنة من ذوبان الكتل الجليدية الموجودة عند ارتفاعات عالية، أي المناطق البعيدة عن البشر وأنشطتهم. لكنْ حتى هناك توجد تراكيز صغيرة قابلة للقياس لبعض العناصر. يتضمن الجدول 2.16 بيانات عن بعض الأيونات السالبة والموجبة في عيّنات ثلج من خليج ترًّا نوفا في القارة المتجمدة الجنوبية. من الواضح أنه لا توجد في البيئة الطبيعية مياه نقية بالمعنى الذي ينطوي عليه التعريف الكيميائي الصارم.

الجدول 2.16 تراكيز بعض الأيونات الموجبة والسالبة في ثلج القطب الجنوبي(*)

المادة	التركيز ($\mu g\,L^{-1}$)	
	الأصغري	الأعظمي
كلور	25	40100
نترات	8.6	354
كبريتات	10.6	4020
بروميد	0.8	49.4
فوسفات	1.8	49
فلور	0.1	0.2
صوديم	15	17050
بوتاسيوم	3.1	740
مغنيزيوم	2.7	1450
كالسيوم	12.6	1010
أمونيوم	2.4	46.5

(*) R. Udisti, S. Bellandi and G. Piccardi, "Analysis of Snow from Antarctica: A Critical Approach to ion Chromatography Methods," *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, vol. 349, no. 4 (1994), pp. 289-293.

وكما أن نقاوة الماء المطلقة مستحيلة، فإن الإزالة التامة لجميع الملوّثات الممكنة من مصادر المياه أو مجاري الفضلات مستحيلة أيضاً. ومع أن "التلوُّث الصفري" هدف منشود، فإنه غير قابل للتحقيق عملياً.

والإمكانية الثانية هي أن تُعرِّف تلوُّث الماء بأنه وجود أي مادة كيميائية أو متعضٍ مكروي في الماء بتركيز يزيد على المستوى "الطبيعي" (الذي يسمى أيضاً المستوى القاعدي) بسبب إضافات ناجمة عن أنشطة بشرية. مقارنة بالتعريف الأول، يُعدُّ هذا التعريف معقولاً إلى حدٍّ ما، لكنه ينطوي أيضاً على مشكلات. ما هو المستوى الطبيعي؟ أولاً، من المستحيل غالباً التمييز بين الأنشطة البشرية والعوامل الطبيعية الأخرى. في بعض الحالات، يكون المستوى الطبيعي نفسه عالياً إلى حدّ أن يكون ساماً للإنسان، أو ضاراً بطرائق أخرى. فثمة مواقع على سبيل المثال في شرق أفريقيا وعدة مناطق أخرى في العالم تحتوي المياه الجوفية فيها على مستويات عالية من الفلور. وتؤدي هذه المستويات العالية إلى تكلُّس شاذ للعظام والأسنان لدى البشر والحيوانات الأخرى. من

ناحية أخرى، يمكن لإضافات معينة يقوم بها البشر من دون قصد أن تؤدي إلى تحسين جودة الماء. فإضافة كربونات الكالسيوم إلى بحيرة حمضية سوف ترفع تركيز أيونات الكالسيوم فيها حتماً إلى مستويات أعلى من المستوى الطبيعي السابق، لكنه يحسِّن في الوقت نفسه جودة الماء من نواح بيئية كثيرة.

ويقودنا هذا إلى تعريف ممكن ثالث لتلوُّث الماء أكثر فائدة. وأحد أوجه هذا التعريف هو أن الملوِّث هو "مادة أو مفعول يبدِّل البيئة تبديلاً سيئاً بتغييره لمعدل نمو الأجناس، ويتداخل مع سلسلة الغذاء، ويتصف بالسمّيّة، ويؤثِّر في صحة الناس وراحتهم ورخائهم وقيمهم"[1].

ينطوي هذا التعريف على الحاجة إلى وضع مقايس أو توصيات تنص على أن الماء الذي تتجاوز خواصه الكيميائية الحدود الموصى بها يمكن أن تؤدي إلى تغيُّرات أو تداخلات بيئية معينة.

مع أننا سوف نستعمل هذا التعريف الأخير، يجب أن ندرك أنه يحتوي على محدوديات. فبغية تعريف المعايير، ثمة حاجة إلى معلومات تخص السمِّية وعوامل أخرى. ثمة عمل مخبري جار لوضع مقايِس وتوصيات، إلا أن ثمة دائماً افتراضات وبيانات غير كاملة، والاستنتاجات شخصانية إلى حد ما وتُعامِل المخاطر على أساس إحصائي.

اعتماداً على تلك المعايير، وُضِعت توصيات لما يلي:

- الخواص الفيزيائية من حيث درجة الحرارة واللون والرائحة والعكر.
- الفئات العامة لخواص كيميائية من قبيل عامل الحموضة والمادة الصلبة المنحلة الكلية (Total Dissolved Solids (TSS)) والملوحة والقساوة وطلب الأكسجين الحيوي والمنظفات والبقايا النفطية.
- عناصر معينة وأيونات معقَّدة ومركَّبات عضوية.
- الخواص الإشعاعية، أي مستويات النشاط الإشعاعي الناجم عن نظير مشع معين.
- الخواص المتعلقة بالمتعضيات المكروية، أي أعداد متعضيات معينة ومجموعات المتعضيات.

---

[1] Andrew Porteous, *Dictionary of Environmental Science and Technology*, rev. ed. (Chichester; New York: Wiley, 1992).

النقطة الرئيسية 1.16 الملوِّث هو مادة أو مفعول يبدِّل البيئة تبديلاً سيئاً بتغيير معدلات نمو الأجناس، ويتداخل مع سلسلة الغذاء، ويتصف بالسمية ويتداخل مع صحة الناس وراحتهم ورخائهم وقيمهم.

1.16 توصيات تخص جودة المياه (Water quality guidelines)

ماء الشرب (Drinking water)

من الطبيعي أن تُبنى القرارات التي تخص معياراً معيناً على الاستعمال النهائي للماء. وفيما يخص ماء الشرب، يجب أن تكون ثمة قيود صارمة، منها ما يتعلق بكثير من الفئات المذكورة آنفاً، وخاصة تلك المتعلقة بالسمية، إضافة إلى الخواص ذات الصلة بالقيم الجمالية التي من قبيل اللون والرائحة والمذاق. يتضمن الجدول 3.16 لائحة جزئية بمجموعة من مقايس ماء الشرب وضعتها منظمة الصحة العالمية.

السمِّية (Toxicity)

تُعتبر المقايس الخاصة بالمكوِّنات المنحلة في الماء، التي يمكن أن تكون سامة، محورية في أي مجموعة من التوصيات الخاصة بماء الشرب. وهذا يتطلب أن نستقصي مسألة تعريف وتقدير سمِّية تلك المكوِّنات.

المادة السامة هي عنصر أو مركَّب أو متعضٍّ مكروي يمكن أن يؤدي حين تعرض الكائن الحي إليه إلى مفاعيل ضارة. وتنطبق السمِّية على النباتات والحيوانات والمتعضيات المكروية، إلا أن الدرجة التي يؤثِّر بها العامل المسمِّم في أي صيغة للحياة تعتمد على أجناس تلك الصيغ وعلى عوامل بيئية أخرى. ويمكن لحالات التسمم الشديد أن تؤدي إلى موت الكائن الحي إما مباشرة (سمِّية شديدة) أو بعد التعرض مدة طويلة (سمِّية مزمنة). وتختلف السمِّية عن السرطنة مع أن العواقب في الحالتين يمكن أن تكون خطيرة جداً.

الجدول 3.16 توصيات منظمة الصحة العالمية بخصوص ماء الشرب(*)

	التركيز ($\mu g\,L^{-1}$)
اللاعضويات	
As	10
B	300
Cd	3
Cr	50
Cu	2000
F	1500
Pb	10
Mn	500
Hg	1
NO_3^-	50
NO_2^-	3
Se	10
العضويات	
بنزن	10
بنزن a بيرين benzene a pyrene	0.7
ثلاثي كلور الإثيلين trichloroethylene	70
حمض ثلاثي الخل النتريلي nitrilotriacetic acid	200
مبيدات الحشرات العضوية	
أترازين Atrazine	2
ليندان Lindane	2
حمض ثنائي كلور فينوكسي الخل،2،4 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid	30
د.د.ت Dichlorodiphenyltrichloroethane DDT	2
مواد تطهير	
أمين أحادي الكلور monochloramine	3000
ثنائي وثلاثي الكلورامين	5000
كلوروفورم	200

(*) البيانات مقتبسة من:

Guidelines for Drinking-Water Quality, 3 vols., 2nd ed. (Geneva: World Health Organization (WHO), 1993).

ثمة كثير من الموسطات الأخرى في وثيقة منظمة الصحة العالمية WHO مع شرح للقيم القصوى الموصى بها. والمواد الكيميائية التي وردت في الجدول هي المواد التي ظهرت في فصول هذا الكتاب.

يُعتبر قياس السمِّية علماً معقداً متطوراً جداً، وهو يُجرى عادة في الدراسات المخبرية باستعمال إجراءات ممقيَسة. والتجربة الأساسية هي تلك التي يُعرَّض فيها الكائن الحي إلى مقدار متحكَّم فيه من العامل الذي يمكن أن يكون ساماً ضمن ظروف محددة بعناية. وبعد تعريض الكائن للعامل السام، يُقاس مفعول السمِّية في الكائن بطريقة ملائمة. والمتغيِّر المتحكَّم فيه في هذه التجارب هو مقدار الجرعة من المادة السامة، والمتغيِّر المقاس هو الاستجابة له. ثمة الكثير من الخيارات التي استُعملت لتحديد كلٍّ من هذين المتغيرين:

- يمكن للجرعة أن تكون مقدار المادة المعطاة في عملية معالجة وحيدة، أو مقداراً يُعطى في سلسلة من عمليات المعالجة، وتعريض طويل إلى تركيز ثابت.
- يمكن لعامل التسميم المحتمل (المسمِّم) أن يكون مكوِّناً للوسط الذي ينمو فيه النبات أو المتعضي المكروي، أو يمكن أن يكون موجوداً في الجو المحيط بالمتعضي. في هذه الحالة، الجرعة هي حاصل ضرب التركيز بالزمن. أو يمكن لعامل الاختبار أن يُعطى بصيغة يمكن أن تُهضم (في حالة الحيوانات) أو تُحقن في نسيج معين من المتعضي.
- ثمة خيارات أيضاً لتحديد الاستجابة. ومن الواضح أن موت المتعضي هو الاستجابة التي لا يفوقها أي دليل آخر، إلا أن ثمة إجراءات أفضل دقة غير مميتة يمكن استعمالها. فمعدلات النمو واستهلاك الكربون وقابلية التكاثر والتغيُّرات في الوظيفة الاستقلابية بمختلف أنواعها هي جميعاً من بين إجراءات تحديد الاستجابة الشائعة الاستعمال.

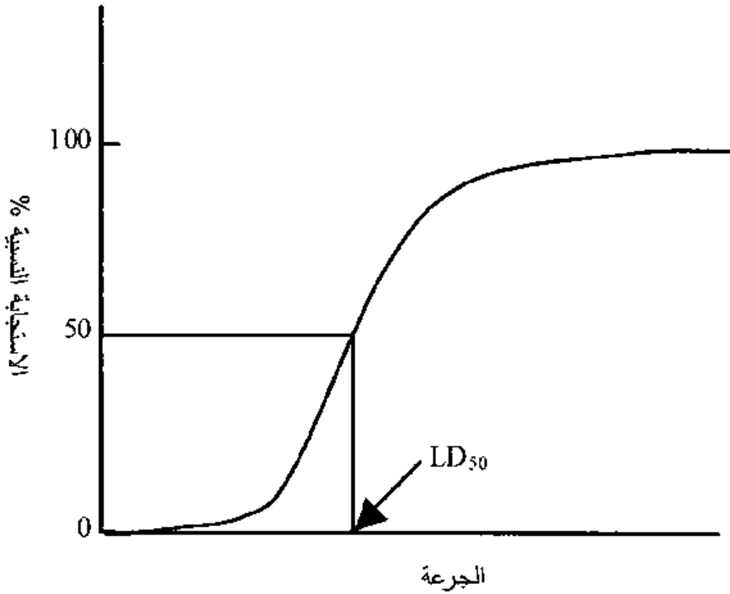
يقود هذا النوع من التجارب عادة إلى علاقة[2] *جرعة–استجابة* من النوع المبيَّن في الشكل 1.16. يبيِّن الشكل نمطاً شائعاً (لكن ليس عاماً) للاستجابة للتعرُّض المتزايد إلى مسمِّم. عند الجرعات الصغيرة، لا يولِّد المسمِّم آثاراً ظاهرة، لكن عند جرعات أكبر من قيمة معينة يصبح الأثر واضحاً في جزء صغير من مجموعة الكائنات المعرَّضة للمسمِّم، ويتزايد هذا الجزء مع تزايد الجرعة حتى تُبدي كامل المجموعة استجابة له.

---

[2] في حالات معينة تتبع الاستجابة إلى جرعة المسمِّم أنماطاً أخرى. وتستقصي مقالة حديثة التنوع الواسع لمنحنيات الجرعة والاستجابة التي شوهدت وتناقش مغزى الفوارق بينها. انظر:

Rebecca Renner, "Redrawing the Dose-Response Curve," *Environmental Science and Technology*, vol. 38, no. 5 (2004), p. 90A.

الموسطان اللذان يُستعملان عادة للتعبير عن السميّة هما LD_{50} و LC_{50}. يُعرَّف LD_{50} من منحني الجرعة والاستجابة المبين في الشكل 1.16، وهو تقدير لجرعة الملوِّث التي تكون مميتة لــ 50% من مجموعة لانهائية العدد تخضع للاختبار. ويمكن للمجموعة التي يوضع منحني الجرعة والاستجابة من أجلها أن تتألف من أي نوع من المتعضيات، إلا أنها تكون عادة من المتعضيات المكروية أو الثدييات الصغيرة التي من قبيل الفئران. ويُعرَّف LC_{50} بطريقة مشابهة على أنه التركيز ذو المفعول المميت حينما يحصل التعرُّض للمسمِّم مدة معينة من الزمن. يُستعمل هذا الموسط غالباً حين مناقشة سمِّية المواد الموجودة في الوسط المحيط، ومنها على سبيل المثال الماء للأسماك والهواء للبشر. إلا أن ما تعريفه أكثر صعوبة هما "مستويا المفاعيل السيئة غير الظاهرة no observable adverse effects levels NOAEL" اللذان يسميان LD_0 و LC_0. لذا تُؤخذ هاتان القيمتان من منحني الجرعة والاستجابة عند النقطة التي تسبق مباشرة الازدياد السريع في الاستجابة.



الشكل 1.16: منحني الجرعة والاستجابة الشائع في اختبار السمِّية. تسمى الجرعة، التي تؤدي إلى موت 50% من مجموعة المتعضيات الذين يتلقونها بالجرعة المميتة 50 (lethal dose LD_{50}).

يُتَّبع هذا النهج الأساسي لقياس السمِّية على نطاق واسع، وليس ثمة من ارتياب في صحته. ومع ذلك، ثمة محدوديات لتطبيقه منها:

- اختلاف استجابات المتعضيات: من الواضح أنه نادراً ما يُطبَّق اختبار السمِّية على البشر، والنتائج الخاصة بهم تُستقرأ عادة من تجارب تُجرى على حيوانات اختبار أخرى.
- الحاجة إلى الأخذ في الحسبان مجمل مفاعيل العوامل البيئية الأخرى التي تتغيَّر تبعاً للحالات المختلفة.
- مفعول التعرُّض لمعدة مسمِّمات ممكنة في نفس الوقت. إن معظم الاختبارات يُجرى بتطبيق مسمِّم واحد فقط.
- أبسط الاختبارات تقيس استجابات معقدة. إن لمن الصعب جداً قياس استجابات مزمنة متنوعة بطريقة كمية.

حين وضع توصيات أو مقاييس لماء الشرب أو لأغراض أخرى، يُستشهد ببيانات مرجيعة تأخذ صيغة موسطات السمِّية. ولأسباب واضحة، تنص المقاييس على مقادير أو تراكيز أقل كثيراً (بعامل يقع بين 100 و 10000 عادة) من تلك المحدَّدة بـــ LD_0 و LC_0. ويجب أن تأخذ تلك المقاييس في الحسبان أيضاً مسائل أخرى تتعلق بالنوعية، من قبيل المظهر والمذاق والرائحة. إن تطبيق مبدأ الحذر في مجال تحديد القيم التي توصي بها المقاييس يجب أن يحظى بأكبر عناية.

أخيراً، من المهم ملاحظة أن قياس السمِّية بالطريقة المذكورة آنفاً يختلف عن تحديد آلية السمِّية. فالدراسات الخاصة بالآلية تأخذ في الحسبان تفاصيل الصيغة والسلوك البيئيين للمسمِّم، إضافة إلى السيرورات الاستقلابية التي تحصل ضمن المتعضي موضوع الدراسة. إن تطوير نماذج سلوك من قبيل نموذج الربيطة الحيوية (Biotic Ligand Model (BLM)) لسمِّية أيونات معدن تمثِّل جزءاً من تلك الدراسات. لكنْ ومن خلال تحديد المفاعيل الخاصة بالمستوى الجزيئي التي يمكن استعمالها موسطات للاستجابة، يمكن للبحث في آلية السمِّية أن يكون مفيداً في وضع إجراءات لاختباراتها.

مياه الري (Irrigation water)

تُعتبر متطلبات جودة الماء في حالات الصناعة والري أقل صرامة إلى حدٍّ ما من تلك الخاصة بمياه الشرب. وأهم خواص مياه الري التركيز الكلي للأملاح المنحلة فيها، ونسبة الصوديوم المولية إلى الكالسيوم والمغنيزيوم فيها، وتركيز العناصر التي يُحتمل أن تكون سامة، وخاصة البورون، وتراكيز أجناس الكربونات.

يتضمن الجدول 4.16 تفاصيل بعض الخواص الموصى بها لمياه الري المستعملة في الهند (قامت هذه المقاييس جزئياً على مقاييس وُضعت في الولايات المتحدة). وتتعلق المعايير التي وُضعت هذه الخواص على أساسها بتأثير نوعية الماء في ديمومة نمو النبات، وفي أمان المنتجات الغذائية (عادة) التي تجري زراعتها. وهي تتضمن أربعة موسِطات كيميائية غير عضوية رئيسية، إلا أن ثمة أيضاً إشارات فيها (غير مبيَّنة) إلى كيماويات ومتعضيات مكروية يمكن أن تكون سامة. أما المعايير المتعلقة بالقيم الجمالية فهي غير ضرورية عموما، في حين أن مستويات ضئيلة من فئات معينة من العوامل الممرضة قد تكون مقبولة في ماء الري.

الجدول 4.16 مقاييس مياه الري في الهند

الأملاح المنحلة الكلية(*)	
الناقلية $dS\,m^{-1}$ عند $25^{\circ}C$	**الجودة**
0.25>	ممتازة
0.75−0.25	جيدة
2.25−0.75	مشكوك فيها
2.25 <	غير مقبولة
مخاطر الصوديوم(**)	
نسبة امتزاز الصوديوم (sodium absorption ratio)	**الجودة**
10 >	ممتازة
18−10	جيدة
26−18	مشكوك فيها
26 <	غير مقبولة

البورون(***)

تركيز البورون ($mg\,L^{-1}$) في المحاصيل الزراعية التي هي			الجودة
حساسة	شبه حساسة	غير حساسة	
0.33 >	0.67 >	1.0 >	ممتازة
0.67–0.33	1.3–0.67	2.0–1.0	جيدة
1.0–0.67	2.0–1.3	3.0–2.0	مشكوك فيها
1.3–1.0	2.5–2.0	3.8–3.0	غير مقبولة
1.3 <	2.5 <	3.8 <	شديدة السمية

القلوية(****)

قلوية الكربونات ($meq\,L^{-1}$)	الجودة
1.25 >	آمنة
2.5–1.25	شبه آمنة
2.5 <	غير آمنة

(*) تقدَّر الأملاح المنحلة الكلية (الملوحة) بقياس الناقلية الكهربائية (مقدَّرة هنا بالديسي سيمنس للمتر). تسهم تراكيز الأملاح المنحلة العالية في ملوحة التربة، وتخفِّض الملوحة إنتاجية معظم المحاصيل، وتجعل التربة في النهاية غير ملائمة لزراعة كثير من النباتات.

(**) يُعرَّف "خطر الصوديوم" بدلالة نسبة امتزاز الصوديوم $C_{\text{Na}}/(C_{\text{Na}}+C_{\text{Mg}})^{1/2}$، وهي تعبِّر عن إمكان أن يؤدي الماء إلى تشبُّع مواقع التبادل في التربة بالصوديوم. أما مغزى ذلك من ناحية جودة التربة فقد شُرح في الفصل الثامن.

(***) البورون ضروري لنمو المحاصيل العادية، لكنه يصبح ساماً إذا وُجد بتراكيز زائدة. أما حساسية المحاصيل له فهي متغيرة.

(****) يمكن لقلوية الماء أن تسهم في إزاحة لـــ pH التربة ضارة إلى المجال القلوي.

النقطة الرئيسية 2.16 تعتمد متطلبات جودة الماء على طبيعة استعماله. فالماء الذي سوف يُستعمل للاستهلاك البشري يتطلب مواصفات صارمة، في حين أن الماء الذي يُستعمل لأغراض صناعية أو زراعية يمكن أن يخضع إلى قيود مختلفة أقل صرامة.

2.16 مياه الفضلات ومعالجتها (Waste water and its treatment)

تخضع المياه، التي تُستخلص من مياه الصرف الصحي المنزلية والصناعية وتُعاد إلى البيئة الطبيعية، إلى قيود مختلفة. وعلى وجه العموم، إذا كانت تلك المياه سوف تُعاد إلى البيئة المائية، يجب ألّا تحتوي على مستويات خطرة من كيماويات أو متعضيات سامة، ويجب ألّا تحتوي على كميات زائدة من مركَّبات (عضوية عادة) سهلة الأكسدة، ويجب ألّا تكون مصدراً لمغذِّيات يمكن أن تدعم نمو المتعضيات المكروية. إن ثمة إدراكاً لحقيقة أن تلك المواد سوف تنحل بقَدْر ما حين صب تلك المياه في تجمُّع مائي، ولهذا السبب سوف تكون القيود الخاصة بالمكوِّنات السامة فيها أقل صرامة من تلك الخاصة بمياه الشرب.

وفيما يخص مياه الفضلات المعالَجة التي سوف تُستعمل لري الأراضي الزراعية، ليس من الضروري إزالة المغذِّيات والمواد العضوية المنحلة والمعلَّقة غير الضارة منها. إن ثمة طيفاً واسعاً من أنواع مياه الفضلات الصناعية وإجراءات معالجتها التي تعتمد على الملوِّثات التي قد تدخل الماء في أثناء السيرورات الصناعية.

لقد عرضنا، وسوف نعرض، في مواضع أخرى من هذا الكتاب مناقشات لجوانب كيمياء كثير من ملوِّثات الماء الفعلية والمحتملة. وفي المقطع الحالي سوف نتحرَّى مبادئ الطرائق الفيزيائية والكيميائية المتَّبعة لمعالجة مياه الفضلات وإزالة الملوِّثات الشائعة منها قبل إعادتها إلى البيئة الطبيعية.

تضم مياه الصرف الصحي الحَضَرية الفضلات المنزلية والصناعية وغيرها من الفضلات السائلة. وفي معظم الحالات، تصب مياه الفضلات، سواء عولجت أم لا، في تجمع مائي طبيعي من قبيل نهر أو بحيرة أو بحر. وتخضع الفضلات السائلة الصناعية على نحو متزايد إلى تشريعات صارمة للحد من صب الملوِّثات في منظومات المياه العمومية أو درئه. لذا فإن المكوِّنات الرئيسية لمياه الصرف الصحي الحَضَرية تأتي من مصادر منزلية وتجارية وتتألف من فضلات البشر، وفضلات طعام منحلة أو صلبة، وصابون ومنظفات، ورواسب زيتية. من الخواص الشائعة المقاسة لمياه الصرف الصحي غير المعالجة:

- طلب الأكسجين الحيوي: $BOD = 250\,mg\,L^{-1}$.
- طلب الأكسجين الكيميائي: $COD = 500\,mg\,L^{-1}$.

- المواد الصلبة الكلية: $TS = 720\,mg\,L^{-1}$.
- المواد الصلبة المعلقة: $SS = 220\,mg\,L^{-1}$.
- الفوسفات الكلي: $TP = 8\,mg\,L^{-1}$.
- النتروجين الكلي: $TN = 40\,mg\,L^{-1}$.
- $pH = 6.8$.

وتوجد في أثناء اليوم تفاوتات في كل من معدَّل التدفق وتركيز الملوِّثات، وتقترن القيم العليا بالصباح والمساء، وتحصل القيم الصغرى في الليل.

من بين الخواص المذكورة آنفا، يمثِّل طلب الأكسجين الحيوي والمواد الصلبة المعلقة والفوسفور الكلي أكبر مصدر للقلق، لأنها جميعاً يمكن أن تخِلَّ، بطرائق مختلفة، بالتوازن الطبيعي للحياة المائية. إن المستويات الطبيعية للأكسجين المنحل في الماء كافية لأكسدة مقادير صغيرة من الفضلات الحيوانية والنباتية بواسطة تفاعلات المتعضيات المكروية الهوائية. في هذه السيرورة، تُحوَّل الفضلات العضوية إلى مركَّبات عضوية أو لاعضوية بسيطة، ويُحوَّل الأكسجين إلى ثاني أكسيد الكربون. ويُشارك ثاني أكسيد الكربون في التركيب الضوئي ويعود الأكسجين إلى الماء. وتنكسر هذه الحلقة من التنقية الذاتية بوجود مقادير زائدة من المادة العضوية القابلة للتفكيك (عند القيم العالية لطلب الأكسجين الحيوي) التي تؤدي إلى استنزاف الأكسجين، ووجود العكَر (SS كبيرة) الذي يمنع التركيب الضوئي، وووجود تراكيز عالية غير معتادة من المغذِّيات (غالبا الفوسفور الكلي) التي تحفِّز نمو النباتات والطحالب. لذا قد تتطلب التشريعات الحكومية أن تحقِّق نواتج مرافق معالجة مياه الفضلات معايير معينة من قبيل تحقيق القيم التالية: $BOD = 15\,mg\,L^{-1}$، و $SS=15\,mg\,L^{-1}$، و $TP=1\,mg\,L^{-1}$. وبغية تحقيق ذلك، جرى تطوير طرائق معالجة مختلفة وتطبيقها في مرافق يمكن أن تُعالج ما يصل إلى $10\,000\,m^3$ من الماء يومياً أو أكثر. إن محطات تكرير مياه الفضلات هي واحدة من أكثر أنواع المعامل الكيميائية انتشاراً في العالم اليوم. وثمة الكثير من السيرورات والتصاميم المستعملة فيها، إلا أن ثمة بعض السِمات العامة التي تشترك بها جميع المنظومات غالباً. ويمكن أن تتضمن المعالجة سيرورات فيزيائية وكيميائية وحيوية تعمل على التتالي أو في نفس الوقت.

سيرورات معالجة مياه الفضلات الأحادية والثنائية والثلاثية

(Primary, secondary, and tertiary waste-water treatment processes)

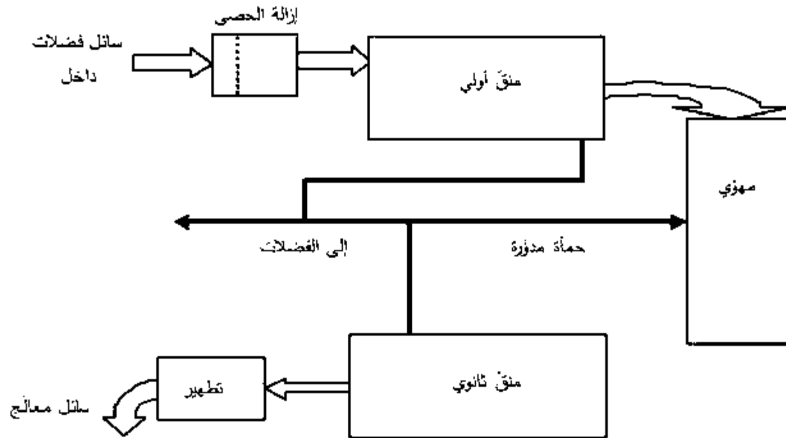
توصف محطات معالجة المياه غالباً بأنها توفِّر معالجة أحادية أو ثنائية أو ثلاثية. أما السيرورات الأحادية فهي غالباً سيرورات فيزيائية. يُخضَع تيار الفضلات في السيرورة الأحادية أولاً إلى السحق لتقليص مقاسات المادة الصلبة الكبيرة، ثم تُمرَّر عبر شاشة تصفية، ثم يتدفق الماء الذي يحتوي على جسَيْمات صغيرة إلى جهاز تنقية يقوم بفصل الزيوت والشحوم والزبد بالتعويم في نفس الوقت مع رواسب من حُبيْبات ثقيلة من قبيل حُبيْبات الرمل أو غيرها من المواد الصلبة. وتُساعَد سيرورة الترسيب غالباً بإضافة مختِّر كيميائي من قبيل حجر الشَّب alum. ثمة مزيد على هذا في مقطع لاحق.

مستويات معالجة مياه الفضلات

- أحادي: ترسيب معزَّز فيزيائياً أو كيميائياً للجسَيْمات المعلَّقة
- ثنائية: سيرورات حيوية تُحوِّل المادة العضوية إلى كتلة حيوية جرثومية، يتبعها ترسيب النواتج
- ثلاثية: تنوُّع من السيرورات المتطورة لإزالة ملوِّثات معينة أو لتطهير الماء

أما السيرورة الثنائية فهي سيرورة حيوية تُضبط الظروف فيها بحيث تتمكن المتعضيات المكروية الهوائية من الازدهار. وإحدى السيرورات الثنائية الواسعة هي سيرورة الحمأة المفعَّلة ((Activated Sludge Process (ASP). لتحقيق بيئة هوائية، يُوفَّر الأكسجين بضخ فقاعات هواء صغيرة أو كبيرة في خزان أو حوض تهوية، أو بتحريك سطح ماء الفضلات تحريكاً شديداً بغية زيادة مساحة منطقة التماس مع الجو. وثمة متطلب آخر هو زيادة أعداد المتعضيات المكروية النامية وذلك بتدوير بعض الكتلة الحيوية التي عولجت سابقاً. تسمى هذه المادة الحيوية حمأة الصرف الصحي. وضمن هذه الظروف، تنمو الجراثيم الهوائية غيرية التغذية ووحيدات الخلية وتتنفس. وتعمل المادة

العضوية الموجودة في مياه الصرف الصحي الخام في هذه السيرورة مصدراً للكربون. ويُضمَّن الكربون جزئياً في كتلة المتعضيات المكروية، ويتأكسد جزء آخر منه مكوِّناً ثاني أكسيد الكربون. وفي نفس الوقت، يُزال جزء من المغذِّيات الفوسفورية والنتروجينية من المحلول، وذلك باستهلاكها من قبل المتعضيات المكروية أيضاً. وتتبادل المعادن الموجودة في مياه الفضلات التأثيرات مع المادة الخلوية بالامتزاز الخامل من خلال تكوين معقَّد مع مجموعات وظيفية خارج الخلايا. ويُحتفظ بجزء آخر من المعادن بالاحتجاز الفيزيائي، ويُضمَّن بعضها في البنى الخلوية. ويتحقَّق مزيد من إزالة جميع هذه العناصر وغيرها من الملوِّثات باستعمال مخثِّرات كيميائية. وبعد الانتظار مدة ملائمة من رتبة 4–12 ساعة، يتدفق الماء والمادة المعلَّقة (المزيج السائل) من خزان التهوية إلى المنقِّي الثانوي حيث تُترك المعلَّقات الحيوية تترسب. وعندما يُضاف مخثِّر كيميائي من قبيل حجر الشَّب أو كلور الحديد (III) قبل الدخول إلى المنقِّي الثانوي، تترسَّب المعلَّقات الكيميائية مع المادة الحيوية. يبيِّن الشكل 2.16 مخططاً توضيحياً لمحطة شائعة لسيرورة معالجة الحمأة.



الشكل 2.16: مخطط توضيحي لمرفق سيرورة معالجة الحمأة. تمثِّل الأسهم المفرَّغة مسار تيار مياه الفضلات، وتمثِّل الأسهم الصمَّاء الحمأة المفصولة.

ويُستعمل في طريقة أخرى مرشِّح مبطِّئ بديلاً لخزان التهوية، وذلك لتحفيز نمو المتعضيات المكروية. يُترك تيار الفضلات يتسرب ببطء فوق وسط ذي مساحة سطح كبيرة، وذلك لتحقيق تماس فعال بين الماء والهواء.

وتتألف المنظومة الثلاثية من سيرورات متنوعة أخرى تُستعمل فرادى أو على التتالي. ومنها الترشيح عبر شاشة مكروية أو فرشة رمل، والترسيب بعد إضافات كيميائية، والامتزاز على فحم خشب حُبَيْبي معالج، والمبادلة الأيونية، والنضح العكسي، والتطهير بالكلور أو الأوزون. ويُعدُّ بعض هذه السيرورات ذا أهمية خاصة لمعالجة أنواع معينة من مياه الفضلات الصناعية. وتُختار السيرورات تبعاً للطبيعة الكيميائية للفضلات ولمتطلبات جودة المياه بعد المعالجة.

يتضمن الجدول 5.16 قيماً شائعة، لما قبل وبعد المعالجة، تشير إلى كفاءة أنواع المعالجة المختلفة (الطرائق الثلاثية غير مشمولة). إن موسِطات الجودة الكيميائية الأساسية الثلاثة، أي طلب الأكسجين الحيوي BOD والمواد الصلبة المعلَّقة SS والفوسفور الكي TP هي أكثر الموسِطات التي تجري مراقبتها ومعايرتها في مرافق معالجة مياه الصرف الصحي.

الجدول 5.16 تراكيز شائعة لملوِّثات مياه الفضلات في أثناء سيرورة المعالجة

	التركيز ($mg\,L^{-1}$)			
	مياه فضلات خام	معالجة أحادية	معالجة ثنائية	
			حيوية	مساعدة كيميائية
طلب الأكسجين الحيوي	250	175	15	10
مواد صلبة معلقة	220	60	15	10
فوسفور كلي	8	7	6	1−0.1

مخثِّرات كيميائية لإزالة العكَر

(Chemical coagulants for turbidity removal)

تُستعمل المخثِّرات الكيميائية غالباً بمستويات متنوعة في معالجة مياه الفضلات المختلفة. وتؤدي المخثِّرات وظيفتين رئيسيتين، إحداهما هي مساعدة سيرورات التخثير والتثقيل بغية جعل إزالة الجسَيْمات الصلبة الصغيرة جداً وذات التراكيب المختلفة أعظمية، والتفاعل مع الأجناس الكيميائية الملوِّثة التي من قبيل الفوسفور وإزالتها من الماء.

لتوضيح كيفية مساعدة المخثِّرات على إزالة العكر، سوف نستعمل قانون ستوكس Stokes مرة أخرى لتقدير معدَّلات الترسُّب في الوسط المائي. في استعمالنا السابق للقانون في الفصل السادس، كنا مهتمين بتساقط الجسَيْمات المحمولة في الجو. أما في تطبيقات مياه الفضلات، فليس ثمة حاجة إلى عامل ستوكس–كانِّينهام لتصحيح الانزلاق، وتُستعمل كثافة ولزوجة الماء بدلا من كثافة ولزوجة الهواء:

$$v_t = \frac{(\rho_P - \rho_w)\, g\, d_P^2}{18\mu} \tag{1.16}$$

v_t هي السرعة الانتهائية للجسَيْمات مقدَّرة بـــ $m\,s^{-1}$، و ρ_P كثافة الجسَيْم مقدَّرة بـــ $kg\,m^{-3}$، و ρ_w هي كثافة الماء وتساوي $1.0\times10^3\,kg\,m^{-3}$ عند P° و $20^\circ C$، و $g = 9.8\,m\,s^{-2}$، و d_p قطر الجسَيْم مقدَّراً بالمتر، و μ هي لزوجة الماء وتساوي $1.0\times10^{-3}\,kg\,m^{-1}s^{-1}$ عند P° و $20^\circ C$.

المثال 1.16 **معدَّل ترسُّب جسَيْم رمل**

إذا طبَّقنا علاقة ستوكس على جسَيْمات كروية من الرمل نصف قطر كل منها يساوي $0.1\,mm$، وبافتراض أن كثافة الجسَيْم تساوي $2.65\times10^3\,kg\,m^{-3}$، نتَج:

$$v_t = \frac{(2650-1000)\times9.8\times(10^{-4})^2}{18\times10^{-3}}$$

$$= 9\times10^{-3}\,m\,s^{-1} = 9\,mm\,s^{-1}$$

وإذا كان عمق خزان الترسيب يساوي 4 أمتار، ترسَّب جسَيْم الرمل خلال $4/(9\times10^{-3}) = 440\,s$، أي خلال نحو 7.4 دقيقية. وقد صُمِّم منقٍّ لهذا الغرض بحيث يستغرق الماء نحو 1.5 ساعة وسطياً لعبوره (تسمى هذه المدة مدة الاحتجاز)[3]. من

[3] مدة الاحتجاز (detention time) هي المدة التي تقضيها مياه الفضلات في جزء معين من محطة المعالجة. وتُحسب تلك المدة بسهولة لأي خزان وفقاً لما يلي: مدة الاحتجاز = السعة (بواحدات الحجم) ÷ معدَّل التدفق (واحدة حجم ÷ واحدة زمن).

الواضح أنه لدى جسَيْم الرمل الذي يساوي قطره 0.1 mm متسع من الوقت للترسب تماماً في خزان بالعمق المذكور.

يمكننا تكرار الحساب لجسَيْم كروي من الصلصال قطره يساوي 0.002 mm:

$$v_t = \frac{(2650-1000)\times 9.8\times (2\times 10^{-6})^2}{18\times 10^{-3}}$$

$$= 3.6\times 10^{-6}\ \mathrm{m\,s^{-1}}$$

وتهبط جسَيْمات الصلصال ذات القطر المذكور خلال ساعة ونصف مسافة تساوي:

$$3.6\times 10^{-6}\ \mathrm{m\,s^{-1}}\times 1.5\times 3600\,\mathrm{s} = 0.02\,\mathrm{m} = 2\,\mathrm{cm}$$

يُري هذا الحساب أنه بوجود خزان ترسيب مدة الاحتجاز فيه تساوي 1.5 ساعة، لن تترسَّب الجسَيْمات التي قطرها يساوي 0.002 mm حتى القاع، وسوف تخرج مع تيار مياه الفضلات.

ينجم العكَر في مياه الفضلات عن مجموعة جسَيْمات صلبة ذات مقاسات وأشكال وكثافات مختلفة. لكن معظم المادة المعلَّقة يتألف عادة من مادة غروانية تترسب ببطء شديد يمنع إزالتها خلال مدة الاحتجاز في المنقِّي. وإحدى وظائف المخثِّرات هي المساعدة على تسريع سيرورة الترسيب.

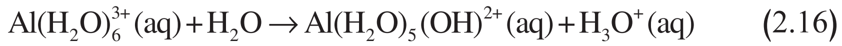
التخثير والتثفيل (Coagulation and flocculation)

- التخثير هو سيرورة لزعزعة استقرار الغرويات بتغيير خواصها السطحية بغية جعل الجسَيْمات المنفصلة تتجمَّع في تكتلات أكبر.
- التثفيل هو التراكم الفعلي للجسَيْمات ضمن كتلة قابلة للرسوب.

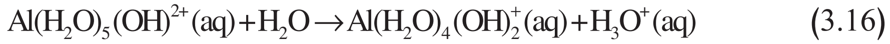
تُستعمل ثلاثة مخثِّرات غالباً في معالجة مياه الفضلات، هي حجر الشَّب ($Al_2(SO_4)_3$) الذي يُحضَّر بصيغة محلول مركَّز يحتوي على نحو 5% من الألمنيوم أو على شكل مادة صلبة مُميَّهة بـــ 14 أو 18 ماء تمييه)، وكلور الحديد ($FeCl_3$ وهو عادة

ناتج ثانوي من صناعة الفولاذ ويأتي بصيغة محلول)، والجير المُميَّه ($Ca(OH)_2$ بصيغة صلبة).

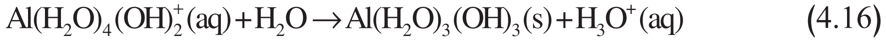
يتصف كلٌّ من حجر الشَّب وكلور الحديد بأنه مصدر لأيونات معدنية موجبة ثلاثية التكافؤ، وسلوكاهما في معالجة مياه الفضلات متشابهان إلى حدٍّ ما. وسوف نعاين حالة الشَّب فيما يلي. حينما يُضاف الشب إلى أي نوع من الماء يحتوي على قلوية كافية، تخضع أيونات الألمنيوم المميَّهة إلى سلسلة من تفاعلات الحلمهة، وفقاً للموضَّح في التفاعلات التالية:



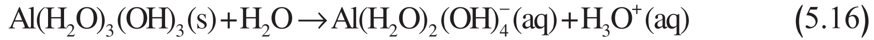
$$Al(H_2O)_6^{3+}(aq) + H_2O \rightarrow Al(H_2O)_5(OH)^{2+}(aq) + H_3O^+(aq) \qquad (2.16)$$



$$Al(H_2O)_5(OH)^{2+}(aq) + H_2O \rightarrow Al(H_2O)_4(OH)_2^+(aq) + H_3O^+(aq) \qquad (3.16)$$

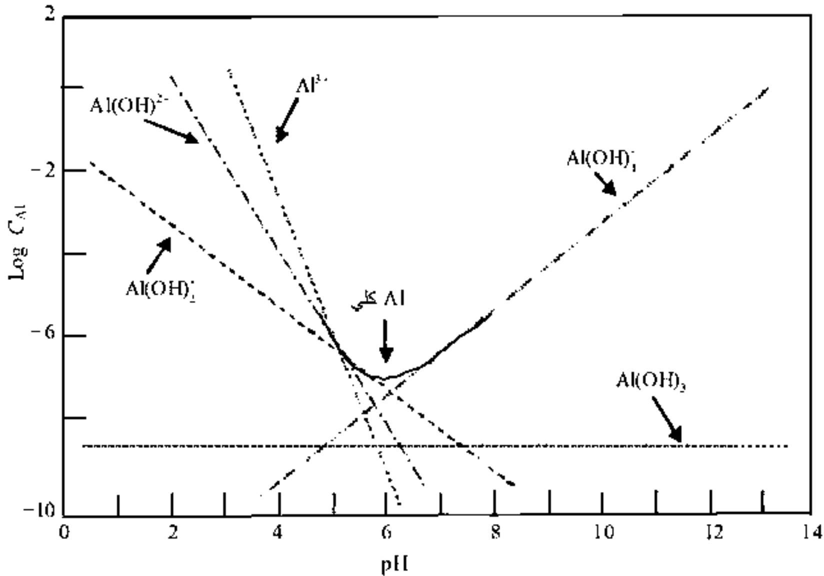


$$Al(H_2O)_4(OH)_2^+(aq) + H_2O \rightarrow Al(H_2O)_3(OH)_3(s) + H_3O^+(aq) \qquad (4.16)$$



$$Al(H_2O)_3(OH)_3(s) + H_2O \rightarrow Al(H_2O)_2(OH)_4^-(aq) + H_3O^+(aq) \qquad (5.16)$$

ويُري الشكل 3.16 قابلية أجناس الألمنيوم للانحلال بدلالة عامل الحموضة pH.



الشكل 3.16: قابلية أجناس الألمنيوم والألمنيوم الكلي للانحلال في الماء بوصفها تابعاً لـــ pH.

وتتضمن تفاعلات الحلمهة نزعاً متتالياً لبروتونات ماء التمييه المحيط بأيون المعدن المركزي. تذكَّر ما ذُكر في الفصل الثالث عشر عن أن الأيونات الموجبة الثلاثية التكافؤ تتصف بميل شديد نحو الدخول في تفاعلات نزع بروتونات من هذا النوع. إلا أن المدى الذي تذهب إليه التفاعلات يعتمد أيضاً على ظروف المحلول، خاصة توفُّر أسس برونستيد التي تعمل قابلات بروتونات لأيون الهدرونيوم المتحرِّر. وعلى غرار ما رأيناه سابقاً، تُعتبر القلوية معياراً لمقدرة الماء على قبول البروتونات، ومياه الصرف الصحي تتصف دائماً تقريباً بقلوية عالية نسبيا تقع في المجال $100\text{-}300\,mg\,L^{-1}$ بصيغة $CaCO_3$. وتقع قيمة عامل حموضة هذا النوع من الماء بين 6.5 و7.5. تضمن خواص مياه الفضلات هذه أن مواقع توازن التفاعلات 2.16−5.16 تجعل أي ألمنيوم يُضاف يتحوّل بمعظمه إلى $Al(OH)_3$ غير القابل للانحلال. ونظراً إلى أن مصدر القلوية هو غالباً أيونات كربونات الهدروجين، يمكن تقريب تفاعل الألمنيوم في مياه الفضلات بـــ:



$$Al(H_2O)_6^{3+}(aq) + 3HCO_3^-(aq) \rightarrow Al(OH)_3(s) + 3(CO)_2(g) + 6H_2O \qquad (6.16)$$

تحصل السيرورات الكيميائية السابقة في مياه الفضلات وتؤدي دوراً في إزالة الجسَيْمات الصغيرة التي تسبب العكَر. وتأخذ رسوبيات هدروكسيد الألمنيوم صيغة مادة مثفَّلة ذات مساحة سطحية كبيرة جداً. وتبعاً للظروف، تتصف تلك الرسوبيات بقيمة لـــ pH_0 تصل حتى 9. لذا تحمل شحنة صافية موجبة تعمل على التعديل الجزئي لشحنات المادة المعلَّقة السالبة، ومنها الصلصال والمادة العضوية الجسَيْمية والجراثيم، التي تتصف جميعاً بقيم pH_0 أصغر كثيراً. ويمكِّن تعديل الشحنة، الثنائية الطبقات، الغروانات من التقارب فيما بينها والتكتُّل معاً في كتل أكبر تترسب بسهولة في المنقِّي. ويُعتبر الكنس الفيزيائي مسؤولاً أيضاً عن إزالة العكَر، خاصة حين إضافة مخثِّر عالي التركيز إلى تيار الفضلات. في "سيرورة الثفل الكانِس" هذه، يأسُر الثفل العضوي الكثيف الناجم عن التفاعل 6.16 فيزيائياً جسَيْمات الصلصال والمادة العضوية في أثناء ترسّبها، مساعداً بذلك على تنقية المزيج السائل.

مخثِّرات كيميائية لإزالة الفوسفات

(Chemical coagulants for phosphate removal)

المهمة الثانية التي يؤديها مخثِّر حجر الشَّب هي إزالة الفوسفور من تيار مياه الفضلات. يُعتبر الفوسفور مصدراً كبيراً للقلق بسبب دوره في تعزيز فرط التغذية المائية وفقاً لما رأيناه في الفصل الرابع عشر. إن ثمة قيوداً صارمة في كثيراً من التشريعات على مقدار الفوسفور الأعظمي المسموح به في الماء المعالج، وغالباً ما يوصى بعدم تجاوز تركيزه فيه المقدار $1\,\mathrm{mg\,L^{-1}}$. إن السيرورات الحيوية المذكورة سابقاً تعمل على إزالة جزء من الفوسفور، أي نحو 2% عادة، بتضمينه في الكتلة الحيوية غير القابلة للانحلال التي تزال فيما بعد ضمن الحمأة العضوية. ونظراً إلى أن تركيز الفوسفور في مياه الفضلات الوارد يساوي نحو $5\text{-}8\,\mathrm{mg\,L^{-1}}$، يبقى في الماء المعالج فوسفور يزيد على التركيز المسوح به. لكنْ ثمة سيرورة حيوية أكثر تطوُّراً تستطيع تحقيق إزالة للفوسفور بكفاءة أعلى سوف نناقشها لاحقاً في هذا الفصل.

إضافة إلى كون حجر الشَّب مخثِّراً فعالاً يساعد على إزالة العكَر الناجم عن غروانات مختلفة، يمكنه أيضاً التفاعل مع الفوسفات بغية ترسيب فوسفات الألمنيوم غير القابلة للانحلال. ويُكتب التفاعل عادة بالصيغة:



$$Al^{3+}(aq) + PO_4^{3-}(aq) \rightarrow AlPO_4(s) \qquad (7.16)$$

صحيحٌ أنه جرى وصف التفاعل بمعادلة متوازنة تماماً، إلا أن ما يحصل فعلاً هو سيرورة بالغة التعقيد إلى حد بعيد. حين إضافة أيون الألمنيوم مباشرة إلى مياه فضلات منخفضة القلوية تحتوي على الفوسفور، يمكن لتفاعل مباشر من النوع المعطى هنا أن يحصل. لكنْ بوجود كثير من الماء العالي القلوية، يتحلْمه الألمنيوم بسرعة كافية تجعله يتحوَّل فعلاً إلى صيغة أكسيد هدروجيني غير قابل للانحلال قبل أن يتفاعل مع الفوسفات. ومع ذلك، تبقى المادة الصلبة قادرة على إزالة الفوسفور بواسطة امتزاز معين على سطح نشط للثفل المترسِّب أخيراً. ويتضمن تفاعل ممكن لتحقيق ذلك إزاحة أيونات الهدروكسيد بجنس الفوسفات المُغنى بالبروتونات جزئياً:



$$Al(OH)_3 + HPO_4^{2-}(aq) + H_2O \rightarrow AlOH(HPO_4)\bullet H_2O(s) + 2OH^-(aq) \qquad (8.16)$$

بعد التفاعل السطحي، تهاجر الفوسفات ببطء إلى الأجزاء الداخلية من غَرَوان الألمنيوم تاركة سطحاً نظيفاً لمتابعة امتزاز مزيد من الفوسفات. ومع استمرار هذه السيرورات، يتحوّل مزيد من أكسيد الألمنيوم المائي الشبيه بالهلام تدريجياً إلى فوسفات هدروكسي الألمنيوم أو فوسفات الألمنيوم، برغم أن التحوُّل الكامل قد لا يتحقَّق في أثناء مدة وجود الرسوبيات في محطة معالجة مياه الفضلات. وعلى سبيل المصادفة، ليست مدة البقاء تلك مجرد مدة 4–12 ساعة التي يقضيها التيار في المهوِّي أو المنقِّي، بل هي أطول كثيراً، وقد تصل حتى 10 أيام، ويحصل فيها تدوير معظم الحمأة تكراراً من المنقِّي إلى المهوِّي. و"يُهدَر" جزء من الحمأة، أي نحو 20%، ويُؤخذ إلى مزيد من المعالجة (الشكل 4.16). تذكَّر أن الغرض الرئيسي من التدوير هو تزويد مياه الفضلات الجديدة بكميات كبيرة من المتعضيات المكروية التي تتكاثر وتنمو بوجود سيالة المغذِّيات في تيار الفضلات الوارد. ومع ذلك يمكننا أن نرى الآن أن ثمة وظيفة ثانية مفيدة للحمأة المدوَّرة هي أن حجر الشَّب المترسِّب يبقى قادراً على التفاعل مع الفوسفور وفقاً للمعادلة 8.16 ليزيله من المحلول. باختصار، يتفاعل حجر الشَّب الجديد، المضاف إلى مياه الفضلات، جزئياً مع الفوسفور المنحل في أثناء حلمته أو بعدها مباشرة. ويعمل راسب الشَّب المحلمه المستعمل أيضاً على إزالة الفوسفور حتى في حالة عدم وجود إضافات جديد منه.

تُبنى حسابات مقادير حجر الشَّب اللازمة في أي حالة معينة على كون أمثال التفاعل 7.16 صحيحة، بافتراض أن الرواسب تحتوي في النهاية على نسبة ألمنيوم إلى فوسفور تساوي نحو 1:1. ولضمان إزالة أفضل للمغذِّيات، تُزاد نسبة المخثِّر غالباً. ونظراً إلى الحاجة إلى كميات كبيرة من الشَّب لمعالجة مياه الصرف الصحي الواردة من تجمُّع سكاني كبير، من المفيد بذل بعض الجهود لضمان استمثال كفاءته. ويتحقَّق ذلك بالمزج الجيد في أثناء الإضافة، بغية تعظيم التماس بين الألمنيوم والفوسفور، وفي أثناء وجود الرسوبيات مع تيار الفضلات الوارد.

ومن الممكن استعمال كلور الحديد (III) أو هدروكسيد الكالسيوم مخثِّرات بدلاً من الشَّب. تتصرف أجناس الحديد (III) بطريقة مشابهة لتلك التي للألمنيوم (III) من حيث الحلمهة والتفاعل مع الفوسفات والإزالة الفورية للمواد المعلَّقة، إلا أن أفضل الظروف لاستعمالها تتطلب مياه فضلات أكثر حموضة إلى حد ما. ومن مساوئ كلور

الحديد (III) أن محلوله حمضي ومؤكسد، أي إنه يؤدي إلى التأكُّل الشديد للمضخات والقطع المعدنية الأخرى المستعملة في نقل المياه في أثناء معالجتها.

ويتطلب هدروكسيد الكالسيوم زيادة قيمة عامل حموضة مزيج سائل الفضلات إلى 9.0 على الأقل بغية ضمان الترسُّب التام. ضمن هذه الظروف، جرى تكوين مركَّب منفصل صيغته $Ca_5OH(PO_4)_3$ يُزيل الفوسفور وفقاً للتفاعل التالي:



$$5Ca(OH)_2(aq)+3HPO_4^{2-}(aq)\rightarrow Ca_5OH(PO_4)_3(s)+6OH^-(aq)+3H_2O \quad (9.16)$$

ونظراً إلى الحاجة إلى إجراء الترسيب في سائل قلوي، وبعد الترسيب وإزالة الحمأة، لكنْ قبل إخراج الماء المنقَّى، ثمة حاجة إلى ضبط إضافي لقيمة pH بغية تصغيرها حتى قيمة أكثر قبولاً تقع عادة بين 6.5 و 7.5.

سؤال فرمي

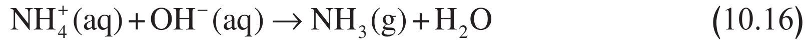
في مدينة يبلغ عدد سكانها 150000 نسمة، يستهلك الفرد الواحد 400 ليتر وسطياً من الماء يومياً، وتصب مياه الصرف الصحي الناتجة فيها في بحيرة قريبة بدون معالجة. وتساوي مساحة البحيرة $820\,km^2$، ويبلغ عمقها 43 m. تنبَّأ بتأثير إقامة منظومة معالجة ثنائية في مستوى الفوسفور في الماء. يساوي تركيز الفوسفور الحالي في البحيرة $22\,\mu g\,L^{-1}$، وتساوي مدة مكوثه في الماء 210 أيام. استعمل البيانات المقدَّرة في هذا الفصل في الحساب (يتطلب هذا السؤال بعض المعلومات الخاصة التي تجعله مختلفاً قليلاً عن سؤال فرمي المعتاد، وذلك إضافة إلى وضع فرضيات كمية معقولة أخرى).

إزالة النتروجين من مياه الفضلات

(Nitrogen removal from waste water)

نظراً إلى أن الفوسفور هو المغذِّي المحدِّد لجعل الماء مفرط التغذية، فإنه يحظى بأكبر اهتمام في معالجة مياه الفضلات. إلا النتروجين شديد الأهمية أيضاً بسبب إسهامه في سيرورة فرط التغذية، ولأنه بصيغة أيونات الأمونيوم يستطيع أن يتفاعل مع الأكسجين المنحل في الماء الوارد ويخفض تركيزه. لذا كان ثمة اهتمام متصاعد بتطوير طرائق إزالته.

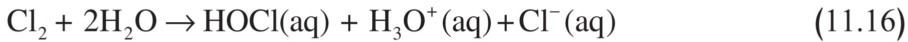
وخلافاً للفوسفور، لا توجد للنتروجين صيغ غير قابلة للانحلال سهلة الإنتاج، ولذا لا تمكن إزالته بعملية ترسيب كيميائية بسيطة. لكنْ عندما يكون النتروجين موجوداً بصيغة أيونات أمونيوم، ثمة طرائق كيميائية بسيطة أخرى لإزالته. وإحدى تلك الطرائق هي زيادة قيمة عامل حموضة الماء بهدروكسيد الكالسيوم (الذي يترسب من الفوسفور وفقاً لما ذُكر آنفاً) ثم تمريره عبر برج فصل حيث يُهوَّى الماء لإزالة الأمونيا الغازية منه:



$$NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow NH_3(g) + H_2O \qquad (10.16)$$

بعدئذ يجب إجراء ضبط جديد لقيمة pH لتأخذ قيمة مقبولة. وثمة طريقة أخرى لا تتطلب تعديل قيمة pH وهي إزالة أيونات الأمونيوم من المحلول المعتدل بمبادلة الأيونات باستعمال مبادل الأيونات الطبيعي كلينوبتيلولايت (clinoptilolite)، أو مبادل صنعي.

وعندما يكون التطهير بالكلور أو المبيِّض (NaOCl) هو الخطوة الأخيرة في معالجة المياه، تحصل إزالة كلية تقريباً لنتروجين الأمونيوم. يتفاعل الكلور مع الماء لتكوين حمض تحت كلوري (hypochlorous acid):



$$Cl_2 + 2H_2O \rightarrow HOCl(aq) + H_3O^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad (11.16)$$

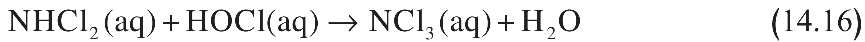
يُعدُّ الحمض تحت الكلوري الجنس المكلوِر الفعال في ظروف المعالجة، وهو يتفاعل مع أيونات الأمونيوم لتكوين أمينات أحادية وثنائية وثلاثية الكلور وفق التالي:



$$NH_4^+(aq) + HOCl(aq) \rightarrow NH_2Cl(aq) + H_3O^+(aq) \qquad (12.16)$$



$$NH_2Cl(aq) + HOCl(aq) \rightarrow NHCl_2(aq) + H_2O \qquad (13.16)$$



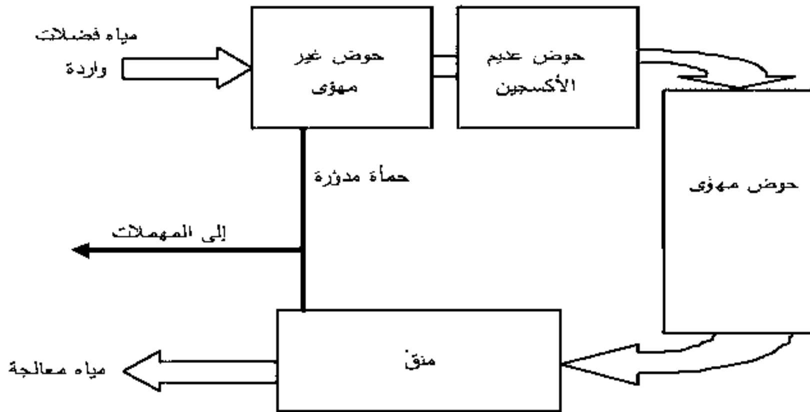
$$NHCl_2(aq) + HOCl(aq) \rightarrow NCl_3(aq) + H_2O \qquad (14.16)$$

وبوجود مرشحات امتزاز كربونية، تخضع أمينات الكلور إلى تفاعل سطحي غير متجانس يعطي غاز النتروجين ضمن النواتج. تُمثِّل كلوَرة مياه الفضلات غالباً آخر خطوة قبل صبها في تجمُّع الماء النهائي. فإلى جانب عملها على تحويل الأمونيوم إلى صيغ أخرى، فإن وظيفتها الرئيسية هي أن مطهِّر يقتل المتعضيات المُمْرِضة التي نجت من الخطوات السابقة في سيرورة المعالجة.

3.16 سيرورات حيوية مكروية متقدمة

(Advanced microbiological processes)

اقتُرح استعمال سيرورات معالجة حيوية لإزالة كل من الفوسفور والنتروجين من مياه الفضلات بدلاً من طرائق المعالجة الكيميائية المتداولة حتى الآن. لكن المرافق اللازمة لهذه السيرورات يجب أن تُصمَّم خصِّيصاً لإزالة أحد ذينْك المغذِيين أو كليهما. يتضمن العديد من تقانات إزالة الفوسفور الحيوية المعتَمدة خطوات تُمرَّر فيها مياه الفضلات عبر سلسلة من المفاعلات حيث تتغيَّر البيئة من لاهوائية إلى عديمة الأكسجين إلى هوائية (الشكل 4.16). وفي هذا السياق، تُعرَّف البيئة اللاهوائية بأنها البيئة التي لا تحتوي على أكسجين جزيئي O_2، في حين أن البيئة العديمة الأكسجين تخلو من الأكسجين الحر O_2 ومن صيغه المركَّبة التي من قبيل NO_3^- و SO_4^{2-} وغيرهما. والغرض من تتالي تلك البيئات هو السماح بنمو متعضيات مكروية تتصف بسمات معينة. تُعرف الجراثيم الجُريبية (acinetobacter) التي من النوع العديم الحركة بقدرتها على استيعاب الفوسفور في أثناء نموها.



الشكل 4.16: تصميم لمحطة حيوية متقدمة لإزالة الفوسفور. لاحظ سلسلة المعالَجات اللاهوائية وعديمة الأكسجين والهوائية قبل ترسيب الحمأة الغنية بالفوسفور في المنقِّي. يمكن للمعالجة الأحادية والمعالجة الثلاثية أن تُضافا إلى المنظومة. تمثِّل الأسهم المفرَّغة مسار تيار مياه الفضلات، وتمثِّل الأسهم الصمَّاء الحمأة المفصولة.

الإزالة الحيوية المكروية للفوسفور

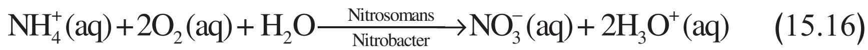
(Microbiological phosphorus removal)

تبدأ سيرورة إزالة الفوسفور الحيوية (الشكل 4.16) بدخول مياه الفضلات حوضين، بيئة الأول لاهوائية وبيئة الثاني عديمة الأكسجين. تؤدي مجموعة المفكِّكات المطواعة في الحوضين إلى تحرير الخلاَّت ونواتج تخمير أخرى من المادة العضوية المنحلة في مياه الفضلات، وذلك بواسطة تفاعلات تخمير من قبيل تلك التي ناقشناها في الفصل السابق. ونواتج التخمير هي منصات تفضلها الجراثيم العديمة الحركة والمتعضيات الأخرى الخازنة للفوسفور، وهي تحفِّز نمو هذه الأجناس خلافاً للمتعضيات المكروية الأخرى الموجودة في مياه الفضلات. بذلك توفِّر الظروف اللاهوائية بيئة تؤدي إلى انتقاء المتعضيات وتكاثر الأجناس الخازنة للفوسفور. من دون الطور اللاهوائي، تكون أعداد هذه المتعضيات قليلة جداً في الحمأة المعالَج. وعند دخول الحوض الهوائي (المكافئ للمهوِّي في سيرورة الحمأة المعالَجة)، تتناول المتعضيات المكروية المنتقاة بكفاءة الفوسفور المنحل من تيار مياه الفضلات. وتُزال الحمأة الغنية بالفوسفور وتُعالَج بالطريقة المعتادة.

الإزالة الحيوية المكروية للنتروجين

(Microbiological nitrogen removal)

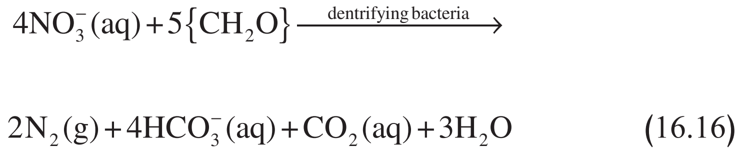
يمكن إزالة النتروجين من مياه الفضلات باستعمال سيرورة نترتة–إزالة النترتة يحصل فيها كلٌّ من نوعي تفاعل النتروجين على التتالي. في الخطوة الأولى، تكون البيئة هوائية، وهذه تشجع النترتة الجرثومية التي تحوِّل أيونات الأمونيوم المائي إلى نترات:



$$NH_4^+(aq) + 2O_2(aq) + H_2O \xrightarrow[\text{Nitrobacter}]{\text{Nitrosomans}} NO_3^-(aq) + 2H_3O^+(aq) \qquad (15.16)$$

وتتطلَّب الخطوة الثانية ظروفاً لاهوائية. تحصل إزالة النترتة بوجود جراثيم مزيلة للنترتة من قبيل البسويدوموناز pseudomonase والمكورات المكروية (micrococcus) والسرِّتيا (serrtia) والجراثيم اللاصبغية (achromobacter).

تتوسط هذه الجراثيم سيرورات إرجاع تعمل فيها السكريات والكربوهدرات والمركَّبات العضوية الأخرى الموجودة في مياه الفضلات معطياتٍ للإلكترونات، فتتحوّل النترات المنحلة إلى غاز النتروجين (التفاعل 16.16). وفي كثير من الحالات، تنتُج من التفاعل مقادير صغيرة من أيونات الأمونيوم والأمونيا الطيارة بوصفها نواتج ثانوية:



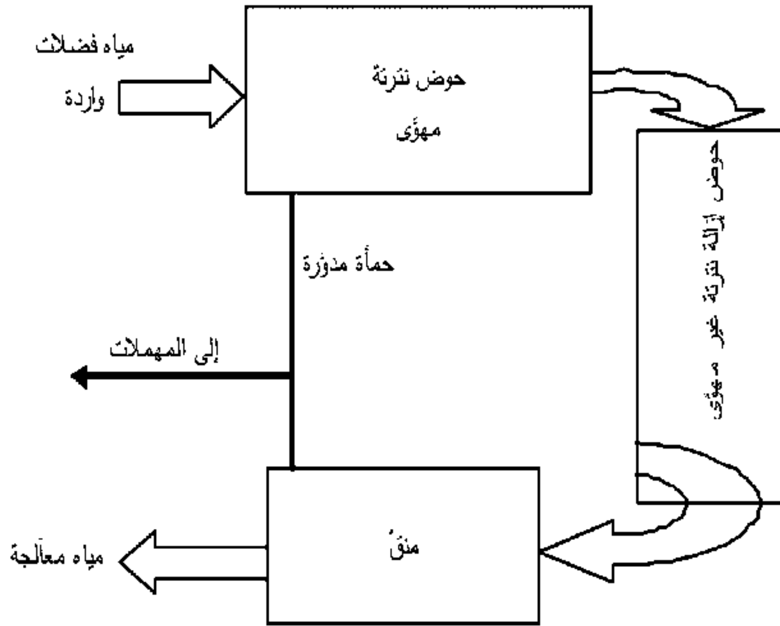
$$4NO_3^-(aq) + 5\{CH_2O\} \xrightarrow{\text{dentrifying bacteria}}$$

$$2N_2(g) + 4HCO_3^-(aq) + CO_2(aq) + 3H_2O \qquad (16.16)$$

في هذا التفاعل، مُثِّلت قابلات الإلكترونات بالصيغة العضوية العامة $\{CH_2O\}$. ومع أن الكتلة الحيوية في مياه الفضلات يمكن أن تكون عامل إرجاع في إزالة النترتة، يُضاف الميثانول غالباً بصفته متمماً، لأنه يضمن تفاعلاً أعلى سرعة وأكثر اكتمالاً ضمن الظروف اللاهوائية.

يُري الشكل 5.16 نموذجاً مبسطاً لمنظومة معالجة حيوية قائمة على سيرورة النترتة وإزالة النترتة.

صحيحٌ أن السيرورتين الحيويتين المكرويتين تبدوان غير متوافقتين بسبب اختلاف سلسلتي البيئات المطلوبة في كلٍّ منهما، إلا أنه من الممكن تحقيق منظومة كيميائية حيوية مشترَكة لإزالة النتروجين والفوسفور تسلسلياً، وذلك بتدوير تيار الفضلات. على سبيل المثال، في منظومة إزالة الفوسفور المبينة في الشكل 4.16، يُعطي تدوير السائل من المنقّي إلى الحوض غير المهوّى منظومة تسمح بحصول النترتة وإزالة النترتة. لكن إزالة هذين المغذّيين باستعمال محطات معالجة مياه الفضلات الحيوية هذه وغيرها يتطلب عناية شديدة بتصميم ظروف التشغيل والتحكُّم فيها. فحتى في المنظومة الحيوية، من الضروري غالباً إضافة الشَّب (أو مخثِّر آخر) في مكان ملائم من المحطة، وذلك لتحسين إزالة الفوسفور والجسَيْمات الصلبة.



الشكل 5.16: مخطط توضيحي لسيرورة النترتة وإزالة النترتة الحيوية لإزالة النتروجين من مياه الفضلات. لاحظ أن هذه المنظومة تعكس بطريقة ما سيرورتي إزالة الفوسفور الحيويتين. تمثِّل الأسهم المفرَّغة مسار تيار مياه الفضلات، وتمثِّل الأسهم الصمَّاء الحمأة المفصول.

أما إحدى المثالب الرئيسية في المنظومات الحيوية فهي الحاجة إلى عدة خزانات كبيرة لتحقيق البيئات والسيرورات المختلفة. وذلك يقتضي إقامة منشآت ضخمة ونفقات تشغيل علاوة على سعر الأرض وتكاليف إنشاء المحطة.

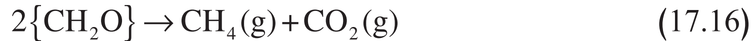
النقطة الرئيسية 3.16 تُصنَّف منظومات معالجة مياه الفضلات عموماً على أنها أحادية وثنائية وثلاثية، وذلك تبعاً لأنواع السيرورات التي تُستعمل في المعالجة. والمادة العضوية والفوسفور والنتروجين هي مكوِّنات تجب إزالتها من مياه الصرف الصحي لتقليل مفعول تلك المياه في التجمُّع المائي الذي تصب فيه وفي النظام البيئي المحيط. وقد جرى تطوير سيرورات كيميائية وحيوية لإزالة تلك الملوِّثات من مياه الفضلات.

4.16 النواتج النهائية لمعالجة مياه الفضلات

(The final products after treatment of waste water)

ثمة ناتجان نهائيان لمعالجة مياه الفضلات. فالماء نفسه هو الناتج الرئيسي، وإذا كانت المعالجة ناجحة، استُبعد معظم الجسَيْمات الصلبة المعلقة والمادة العضوية المنحلة والعناصر المغذِّية، إضافة إلى كيماويات أخرى إلى حدٍّ ما. لكنْ ثمة حاجة إلى سيرورات معالجة متخصصة لمعالجة الفضلات الصناعية، وثمة حاجة متزايدة إلى إجراء تلك المعالجة قبل صب ماء الفضلات الصناعية في مجاري الصرف الصحي العامة. ويجب تطبيق خطوتي الكلوَرة والتطهير المذكورتين آنفاً قبل خروج الماء من محطة المعالجة بغية قتل المتعضيات التي يمكن أن تكون سامة للحياة المائية، وفي النهاية للبشر والحيوانات الأخرى.

والناتج الثاني من مرفق المعالجة هو الحمأة المتكثِّفة بصيغة طين يتألف بمعظمه من مادة حيوية مكروية مشلولة، ومادة عضوية متبقية غير مهضومة، وجسَيْمات صلبة كانت أصلاً في مياه الفضلات أو أضيفت بوصفها مخثِّرة. وتوجد فيها أيضاً تراكيز صغيرة من معادن منحلة وأجناس غير عضوية. وحين إزالة الحمأة من المنقِّي، لا تزيد نسبة الجسَيْمات الصلبة فيها على 0.1%، ويتألف الباقي من الماء. لذا فإن منظومة المعالجة الفعالة تُخضِع الطين إلى هضم لاهوائي في مفاعل مغلق. في هذه البيئة العديمة الأكسجين، يمكن تلخيص تفاعلات المتعضيات المكروية المعقدة التي تحصل ضمن هذه الظروف بالتفاعل الذي ذكرناه لسيرورة التخمير في الفصل السابق:



$$2\{CH_2O\} \rightarrow CH_4(g) + CO_2(g) \qquad (17.16)$$

وبغية الحفاظ على درجة حرارة المفاعل قريبة من الدرجة $35^{\circ}C$ المثالية للجراثيم الأليفة للحرارة المعتدلة، يُستعمل جزء من الميثان الناتج من التفاعل وقوداً للتسخين. وهذا يضمن تقدُّم التخمير بسرعة. وفي المراحل الأولى منه، يُحرَّك المزيج، وحين اقتراب التفكُّك من اكتماله، يوقف التحريك لترك الجسَيْمات الصلبة تترسَّب. وفي أثناء الهضم، يموت معظم المتعضيات المُمْرضة، ويحتوي الناتج على قليل من الرائحة المرفوضة. وتؤدي السيرورة إلى جعل الحمأة أكثر تركيزاً، وتُصبح نسبة المادة الصلبة فيها نحو 5%. ويمكن نزع مزيد من الماء منها بنشرها على مصاطب تجفيف مفتوحة أو باستعمال منصات طرد مركزي كبيرة.

ومن خيارات التخلُّص النهائي من الحمأة وضعها في مِكَب آمن أو فرشها فوق التربة الزراعية أو الحراجية لإصلاحها. لكن ثمة مصدرين للقلق من الحمأة على صلة بمعادن من قبيل الكادميوم وبمتعضيات مكروية مُمْرِضة يمكن أن تكون قد بقيت ضمن المادة المهضومة. وسوف نناقش استعمالات هذه المادة والمشاكل المقترنة بها في الفصل التاسع عشر.

النقطة الرئيسية 4.16 ثمة ناتجان من معالجة مياه الفضلات، الماء نفسه الذي يكون قد عولج لجعله ملائماً لصبه في تجمُّع مائي، وحمأة صلبة يجب التخلُّص منها.

مراجع للاستزادة (Additional Reading)

1. Bowker, Robert P. G. and H. David Stensel. *Phosphorus Removal from Wastewater*. Park Ridge, NJ: Noyes Data Corp., 1990. (Pollution Technology Review; no. 189)
2. Newman, Michael C. and Michael A. Unger. *Fundamentals of Ecotoxicology*. Boca Raton, FL: Lewis Publishers, 2002.
3. Welch, E. B. and T. Lindell. *Ecological Effects of Wastewater Applied Limnology and Pollutant Effects*. 2nd ed. London; New York: E and FN Spon, 1992.
4. Wright, David A. and Pamela Welbourn. *Environmental Toxicology*. New York: Cambridge University Press, 2002. (Cambridge Environmental Chemistry Series; 11)

مسائل (Problems)

1. قدِّر تركيز الكربون العضوي الكلي TOC في مياه الفضلات الذي يساوي طلب الأكسجين الكيميائي فيه $500\,mg\,L^{-1}\,(O_2)$. ما هي نسبة المادة الصلبة الكلية (المنحلة والجسَيْمية) في $720\,mg\,L^{-1}$ المكوَّنة في تلك الحالة من مادة عضوية؟ افترض أنه يمكن تمثيل الجزء العضوي بـــ$\{CH_2O\}$. ممَّ يمكن أن تتألف البقايا الصلبة الأخرى؟
2. يحتوي تيار ماء فضلات وارد على $330\,mg\,L^{-1}$ من مادة عضوية (منحلة ومعلقة) وعلى $27\,mg\,L^{-1}$ (نتروجين) من أيونات الأمونيوم. احسب طلب الأكسجين الحيوي الكلي. ما هي الافتراضات التي يجب وضعها؟

3. تحتوي مياه فضلات على $7.2\,mg\,L^{-1}$ من الفوسفور، وتُعالَج بـــ $15\,mg\,L^{-1}$ من الألمنيوم بصيغة محلول حجر الشَّب. افترض أن الفوسفور قد ترسَّب وفقاً للتفاعل 7.16، وأن أي ألمنيوم مضاف زائد يكوِّن $Al(OH)_3$. احسب كتلة الحمأة العضوية الناتجة في يوم واحد في محطة تُعالج $20000\,m^3$ من مياه الفضلات يومياً.

4. بعد معالجة مياه فضلات بسيرورة الحمأة المفعَّلة، ينتُج النتروجين بصيغة أيونات أمونيا وأمونيوم في المقام الرئيسي. ارسم منحني نسبة النتروجين الموجود بصيغة أمونيا (والقابل للفصل بالتنفيض الهوائي air purging) بدلالة عامل الحموضة الذي تمتد قيمه من 6 حتى 10 عند $25^{\circ}C$.

5. تساوي أبعاد خزان ترسيب يعالِج $5.5\times10^6\,L$ من الماء في اليوم ما يلي: الطول 12.2 m ، العرض 7.0 m، العمق 3.5 m. احسب مدة احتجاز الماء في الخزان، واحسب مقاس الجسَيْم الأصغري (باعتباره كرة) الذي يمكِّنه من أن يترسَّب في الخزان.

6. استعمل التفاعل 9.16 لحساب الحجم اليومي للمحلول $Ca(OH)_2$ الذي يساوي تركيزه $6.4\,g\,L^{-1}\,Ca$ واللازم لمعالجة ماء فضلات مضبوط عامل الحموضة ويحتوي على $6.1\,mg\,L^{-1}$ من الفوسفور. تُعالج المحطة يومياً $27000\,m^3$ من الماء. افترض عامل أمان (زيادة نسبية) يساوي 2.

7. نترتة أيونات الأمونيوم هي إحدى خطوات سيرورات إزالة النتروجين الحيوية. ويوجد في ماء فضلات، عامل حموضته يساوي 7.2 وقلويته تساوي $156\,mg\,L^{-1}\,CaCO_3$، تركيز لأيونات الأمونيوم يساوي $7.8\,mg\,L^{-1}\,N$ قبل بدء السيرورة. احسب عامل الحموضة والقلوية بعد اكتمال النترتة، مفترضاً أن هذا التفاعل هو التفاعل الوحيد الذي يؤثِّر في قيمة pH.

8. تُنتِج محطة لمعالجة مياه الفضلات حمأة تحتوي على 1800 kg من المادة العضوية الصلبة الجافة يومياً. بافتراض أن الصيغة العامة للمادة الصلبة هي $\{CH_2O\}$، وأن الهضم اللاهوائي التام لها يحصل وفقاً للتفاعل 14.16، احسب قيمة الوقود في الميثان المتولِّد مقدَّرة بالجول، وبرميل النفط، والكيلو واط الساعي.

الجزء الثالث

بيئة اليابسة (المحيط الأرضي)

(The Terrestrial Environment)

كم هو قليل ما أعرفه عن هذا العالم

كثير من الناس والمدن والأنهار

والجبال والقمامة التافهة

والمخلوقات المجهولة والأشجار غير المألوفة

تعج بها الأرض العظيمة

وأنا لا أعرف سوى القليل

طاغور، شاعر الهند 1913

الفصل السابع عشر

بيئة اليابسة

(The Terrestrial Environment)

المواضيع المشمولة

مناطق اليابسة من الأرض

- تكوين التربة: المكوِّن المعدني
- تكوين التربة: المكوِّن العضوي
- التربة بوصفها مزيجاً من ثلاثة أطوار

تتألف بيئة اليابسة من الصخور والتربة والمادة الحية المقترنة بها. وتُسمى الصخور والتربة معاً بيئة اليابسة، وهذا هو جزء البيئة الذي يهمنا في هذا الجزء من الكتاب. تمثِّل مساحة اليابسة 29% من مساحة سطح الأرض الكلية، وتنقسم بيئة اليابسة إلى الفئات المبينة في الجدول 1.17.

الجدول 1.17 بيئة اليابسة على الأرض(*)

	المساحة (10^6 km^2)	النسبة المئوية من المساحة الكلية
مساحة اليابسة الكلية	148	100
اليابسة المغطاة بالجليد	17.2	12
أراض زراعية	14.8	10

مراعٍ	31.5	21
غابات	40.9	28
أنواع أخرى(**)	43.6	29

(*) معظم البيانات من:

FAO Production Yearbook, vol. 39 (Rome: Food and Agriculture Organization, 1986).

(**) تتضمن هذه الفئة الأراضي الجبلية والصحاري وبعض الأراضي التي يمكن أن تُستعمل مراعي أو للإنتاج المباشر للغذاء.

يعتمد تفاعل المواد الصلبة، الموجودة على اليابسة، على مقاسات جسَيْماتها إلى حد بعيد. تتألَّف التربة من مادة مسحوقة دقيقة مساحتها السطحية كبيرة نسبياً. لذا، تتفاعل حين تعرُّضها للماء والهواء مع عوامل الطبيعة بسهولة أكبر مما تفعله الصخور الجَسِيمة. وهذا هو أحد الأسباب التي تفرض على كيمياء بيئة اليابسة أن تتعامل، على المدى القصير، مع التربة غالباً. يُضاف إلى ذلك أن التربة (بالمعنى الواسع) تغطي نحو 80% من كتلة اليابسة. أما ثاني أكبر نسبة منها فتتألف من ثلج وجليد في مناطق القطبين الشمالي والجنوبي. أما الصخور المكشوفة فتمثِّل نحو 5% فقط من مساحتها.

لقد كان ثمة الكثير من الأسباب، على مدى تاريخ العلم الطويل، لدراسة التربة، إلا أن اثنين منها اتسما بالأهمية العملية والمباشرة للبشر والكائنات الحية الأخرى. وأحدهما هو أن التربة هي وسط تربية النباتات الرئيسي وأساس الزراعة والغابات. وقد تركَّز تطوُّر علم التربة في القرن الماضي في هذا الموضوع على وجه الخصوص. فقد اهتم علماء التربة بدورات التغذية وبالعلاقات بين العناصر والمركَّبات الموجودة في التربة وبتناولها من قبل النباتات. وهم يهتمون أيضاً بالعوامل العلمية الزراعية الأخرى التي من قبيل الصلات فيما بين تركيب مواد التربة ومقاسات الجزيئات وبنية التربة وخواصها الفيزيائية. إن علم التربة الذي من هذا القبيل، والمتعلق بالإنتاج النباتي، هو علم متطور جداً وينطوي على كمٍّ هائل من المعرفة والممارسة التي تزايدت بحجمها وتعقيدها على مدى أكثر من قرن. ويجب ألاّ ننسى أيضاً إسهامات المزارعين وتقانيي الزراعة، في شتى أنحاء العالم، في معرفتنا بسلوك التربة، وخصوصاً السلوك الكيميائي.

أما السبب الآخر لدراسة التربة فهو أكثر حداثة وعلى صلة بحقيقة أن للتربة دوراً بيئياً. فالحلقات الأساسية في دورات الكربون والنتروجين والفوسفور والكبريت والكثير غيرها تتضمن سيرورات كيميائية في التربة. وتفكُّك المادة العضوية والنترتة وإزالة النترتة وتثبيت الفوسفور وأكسدة الكبريت ليست سوى بضع من تلك السيرورات. وثمة نتيجتان بيئيتان هامتان على صلة بتلك التفاعلات. فمن ناحية أولى، تؤثِّر سيرورات التربة الكيميائية في طبيعة ومقدار العناصر التي تتحرر وتذهب إلى الجو والماء. ومن ناحية أخرى، تمثِّل التربة المدخل لما يرِد من أقسام البيئة الأخرى، ولذا تتأثر بالسيرورات التي تحصل هناك. على سبيل المثال، يتغير تركيب المطر الكيميائي حينما يتغلغل ماء المطر عبر التربة ذاهباً إلى الأنهار والبحيرات، أو إلى مكامن المياه الجوفية ليصبح جزءاً منها. ومن خلال التأثيرات المتبادلة، تتغير خواص التربة أيضاً حين التقائها بماء المطر.

إن كثيراً من التفاعلات المنغمسة في دورات العناصر الشاملة مستمر بالحدوث، وذلك منذ ما قبل أحقاب جيولوجية طويلة، إلا أن الأنشطة البشرية أدخلت اضطراباً في بعضها في السنوات الأخيرة على نحو ملحوظ. وثمة تفاعلات كيميائية أخرى لم تظهر على مسرح الأحداث في بيئة التربة إلا في الآونة الأخيرة. ومن أمثلتها ما يتصل باستعمال المبيدات الحشرية العضوية في الزراعة. تُستعمل المبيدات العضوية للقضاء على الحشرات والأعشاب الطفيلية والمتعضيات المكروية المُمْرِضة التي تؤذي المحاصيل الزراعية في أثناء نموها. وتتفكَّك هذه الكيماويات مع مرور الوقت، وتتحدَّد حركتها ومعدل تفكُّكها جزئياً من خلال تأثيراتها المتبادلة مع التربة. والمثال الآخر هو التخلُّص من النفايات، ومنها النفايات المنزلية ومخلفات المناجم وحمأة الصرف الصحي، إضافة إلى مواد سامة أحياناً، في بيئة التربة. بكلمات أخرى، تُعتبر التربة عاملاً بيئياً هاماً، ودراسة خواصها البيئية على نفس القدر من الأهمية كدراسة خواصها من الناحية الزراعية.

النقطة الرئيسية 1.17 تغطي التربة نسبة كبيرة من بيئة اليابسة على الأرض. وهي توفِّر وسطاً داعماً لكثير من صيغ الحياة وتمثِّل أساس الزراعة والغابات. وهي عامل بيئي هام أيضاً بعملها مرشِّحاً لما يصل إليها من مُدخَلات مائية أو صلبة، ومنها مياه الأمطار وفضلات المدن والمبيدات الحشرية وغيرها من الكيماويات.

1.17 تكوين التربة (Soil formation)

مادة التربة المعدنية (Soil mineral matter)

يمكن الشروع بتحرِّي خواص التربة باستقصاء السيرورات الطبيعية التي تتكوَّن بها من الصخور المكشوفة على سطح الأرض. إن هذه السيرورة مستمرة في الحدوث عبر تاريخ منذ القدم وحتى الآن.

يتضمن الجدول 2.17 بعض العناصر وفقاً لترتيب توفُّرها في قشرة الأرض التي تُعرَّف بأنها طبقة من الكرة الأرضية تبلغ سماكتها 32 كيلو متراً تقريباً. أما المعلومات عن تراكيز العناصر الأخرى فهي مدرجة في الملحق ب−1. إن مادة التربة المكشوفة هي طبقة سطحية رقيقة تغطي جزءاً من القشرة، وتتألف الكتلة الكبرى من مادة القشرة من صخور نارية (أصلها صُهارة بركانية) وتحوُّلية (metamorphic).

وتُعرف السيرورات المعقدة التي تتحول بها صخور سطح الأرض إلى تربة جماعياً بسيرورات العوامل الجوية، ويمكن استقصاء تلك السيرورات تحت عنوانين عامين.

الجدول 2.17 النسبة المئوية لبعض العناصر وأكاسيدها في قشرة الأرض(*)

العنصر	النسبة المئوية	الأكسيد	النسبة المئوية
O	46.6		
Si	27.2	SiO_2	58.2
Al	8.13	Al_2O_3	15.2
Fe	5.00	Fe_2O_3	7.2
Ca	3.63	CaO	5.1
Na	2.83	Na_2O	3.8
K	2.59	K_2O	3.1
Mg	2.09	MgO	3.5

(*) لاحظ أن علماء الأرض غالباً ما يُعبِّرون عن التحاليل العنصرية بدلالة الأكاسيد، برغم أن معظمها لا يوجد بالصيغة الأكسيدية على نطاق واسع. وباستثناء السيليكون، فإن العنصر غير المعدني الوحيد الموجود في كثير من الصخور بتراكيز كبيرة هو الأكسجين. لذا فإن مجموع تراكيز جميع أكاسيد المعادن يجب أن يكون قريباً من 100%.

العوامل الجوية الفيزيائية (Physical weathering)

تؤدي العوامل الجوية الفيزيائية إلى تفتُّت المادة الصخرية الجَسِيمة إلى تكتُّلات أصغر تصبح في النهاية شديدة الدقة بقدر يكفي لاعتبارها تربة[1]. ويحصل ذلك بطرائق عدة:

- يؤدي تمدُّد الماء المتجمِّد في المناطق الباردة إلى ازدياد تفتُّت الصخور عند سطوح صدوعها الطبيعية. ويحصل مزيد من التفتت عندما يدخل الماء الصدوع ويتمدد (بمقدار 9%) بفعل التجمد.
- وتجعل النار الصخر يتمدَّد، لكن نتيجة لناقليتها الحرارية المنخفضة، يتمدد سطحها بسرعة أكبر كثيراً من تمدد داخلها، فيؤدي ذلك إلى إجهادات تتحرَّر بالتصدُّع. ويحصل نفس المفعول، لكن إلى حد أقل، بسبب تغيُّرات درجة الحرارة اليومية.
- يمكن أن يحصل تجمُّع لأملاح على صخور متصدِّعة من قبل. فإذا كان لتلك الأملاح معامل تمدُّد حراري أعلى من ذاك الذي للصخر المحيط به، يمكن لتغيُّرات الحرارة اليومية والموسمية أن تؤدي إلى كسور تنجم عن زيادة الضغط. وعلى نحو مشابه، تتعرض بعض المعدنيات المتوضعة في الصدوع، وخاصة الصلصالات التي من قبيل المونتموريلُّنايت (montmorillonite)، إلى تمدد كبير حين التميُّه. ويمكن لهذا أن يؤدي تشقُّق المادة الجَسِيمة أيضاً.
- تؤدي الخدوش الناجمة عن التأكُّل بالريح أو الماء، وخاصة في ظروف التجمُّد، إلى مزيد من تفتُّت الصخر إلى قطع أصغر.
- عندما تتكوَّن المادة المتفتِّتة الدقيقة على سطح صخرة، تصبح عرضة للنقل بواسطة الريح أو الماء أو الجليد. ويؤدي تحرير الضغط الناجم عن اقتلاعها إلى تمدُّد في المستوى العمودي بزوايا قائمة على مستويات الصدوع الأفقية الطبيعية، ويؤدي هذا إلى مزيد من التشقُّق.

---

[1] يمكن تعريف التربة بأنها طبقة من جسيمات غير متماسكة نجمت عن حتّ الصخور بالعوامل الجوية وعن مادة عضوية، تحتوي على ماء و/أو هواء في الفراغات فيما بينها. تغطي التربة السطح العلوي لمعظم الأرض وتدعم الحياة النباتية عليها. ليس هذا التعريف الوحيد للتربة، ويتضمن الفصل الأول من المرجع 2 من "مراجع للاستزادة مناقشة قيِّمة لمفاهيم التربة المختلفة.

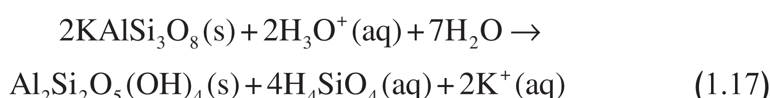
- يولِّد اختراق جذور النباتات، وخاصة الأشجار، للصدوع ضغطاً يكفي لحدوث كسور.

والمفعول المشترك لهذه السيرورات وغيرها هو تفتُّت الصخور الجَسِيمة لتصبح مادة مقاسات جسَيْماتها صغيرة، ولذا تكون مساحتها السطحية النوعية كبيرة. لقد رأينا أن مقاس الجسَيْم هام جداً من حيث السلوك الفيزيائي والكيميائي للمادة الصلبة في أي بيئة.

العوامل الجوية الكيميائية (Chemical weathering)

إلى جانب تلك السيرورات الفيزيائية وغيرها، يحصل في نفس الوقت طيف واسع من التفاعلات الكيميائية. ويقترن بعض التفاعلات الكيميائية بأنشطة المتعضيات المكروية والكبيرة، في حين أن التفاعلات الأخرى هي تفاعلات لاحيوية كلياً.

والحلْمَهة (hydrolysis) هي مصطلح عام يُطلق على السيرورات التي يكون فيها الماء متفاعلاً أساسياً. وتؤدي تفاعلات الحلمهة المختلفة دوراً رئيسياً في مفاعيل العوامل الجوية المؤثِّرة في الصخور والمعدنيات. وأحد الأمثلة الشائعة يتعلق بمعدنيات مخلفات بركانية، هي فِلِسبار الأورتوكلاز (orthoclase feldspar)، ويخص تكوين الصلصال المعدني كاولينايت (kaolinite). يُعتبر الأورثوكلاز (سليكات ألمنيوم البوتاسيوم) هنا المعدن الرئيسي، ويُعتبر ناتج مفاعيل العوامل الجوية، أي الكاولينايت، المعدن الثانوي:



$$2KAlSi_3O_8(s) + 2H_3O^+(aq) + 7H_2O \rightarrow$$
$$Al_2Si_2O_5(OH)_4(s) + 4H_4SiO_4(aq) + 2K^+(aq) \qquad (1.17)$$

$KAlSi_3O_8$ هو الأورثوكلاز، و $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ هو الكاولينايت، و H_4SiO_4 هو حمض السليسيك (silicic acid). في هذا التفاعل، يتحرر السليكون من التربة بصيغة حمض السليسيك في نفس الوقت الذي يتكوَّن فيه الصلصال المعدني. ويؤدي المزيد من الحلمهة إلى مزيد من إزالة السليكون، وتكون النتيجة النهائية تكوين هدروكسيد الألمنيوم بصيغة الجبسايت gibbsite:

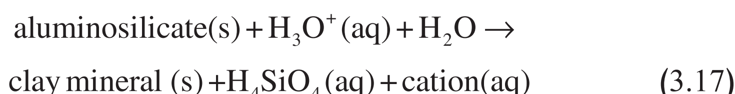


$$Al_2Si_2O_5(OH)_4(s) + 5H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 2H_4SiO_4(aq) \qquad (2.17)$$

$Al(OH)_3$ هو الجبسايت.

تتصف سلسلة مفاعيل العوامل الجوية هذه بأهمية خاصة في المناخ المداري الرطب بسبب غزارة الأمطار ودرجات الحرارة العالية. عند قيم pH بين 2 و9، يبقى حمض السليسيك ($pK_{a1} = 9.7$) بصيغة كاملة البروتونات، وتساوي قابليته للانحلال في الماء نحو $150\,\mathrm{mg\,L^{-1}}$. وتؤدي المدة الطويلة اللازمة لجعله ينحل في الماء، إضافة إلى التحوُّلات المعدنية المرافقة، إلى تكوين تربة حمراء خالية من السليكا وغنية بالكاولينايت وأكاسيد الألمنيوم المُميَّه (والحديد أيضاً). وتبعاً لخواص تلك التربة النوعية، تسمى لاترايت (laterite) أو أوكسيسول (oxisol) أو لاتوسول (latosols).

ويمكننا القيام بمزيد من التعميم واستقصاء معدنيات سليكات الألمنيوم الرئيسية بوصفها مجموعة. تتأثَّر هذه المجموعة بالعوامل الجوية فتكوِّن واحداً أو أكثر من الصلصالات المعدنية الثانوية وفقاً لما هو ملخص في التفاعل 3.17:



$$\begin{aligned}&\text{aluminosilicate(s)} + H_3O^+(aq) + H_2O \rightarrow\\&\text{clay mineral (s)} + H_4SiO_4(aq) + \text{cation(aq)}\end{aligned} \qquad (3.17)$$

يُري كلٌّ من التفاعلين الخاص والعام أن الماء وأيونات الهدرونيوم هي العوامل الجوية هنا. ثمة عدة مصادر طبيعية لأيونات الهدرونيوم، منها ثاني أكسيد الكربون المتحرر في التربة بفعل تنفس المتعضيات المكروية، وحموض منخفضة الكتلة المولية تنتُج عن تفكُّك المادة العضوية التي في التربة. وفي بعض الحالات، تتعزز المصادر الطبيعية للهدرونيوم بحموض ناجمة عن أنشطة بشرية، أهمها حمض النتروجين الذي تعطيه الأسمدة، وحمض الكبريت وحمض النتروجين الموجودان في مياه الأمطار في مناطق معينة من العالم.

ونظراً إلى أن الحلمهة تتضمن استهلاك أيونات الهدروجين وتحرير قلويات وأيونات معادن أرض قلوية موجبة من قبل المعدنيات، فإنه ليس من المفاجئ أن ينزع عامل حموضة طين (يسمى عامل حموضة السحج abrasion pH) نواتج مفاعيل العوامل الجوية الثانوية إلى أن يكون أقل إلى حد ما من ذاك المُقاس في المعدنيات الرئيسية الموافقة المسحوقة (الجدول 3.17). فيما يخص المعدنيات الرئيسية غير المتأثِّرة بالعوامل الجوية، يكون عامل الحموضة محكوماً إلى حد بعيد بقابلية الانحلال المنخفضة لأيونات المعدن الموجبة في المحلول المحيط. وفي أثناء فعل العوامل الجوية، تُزال تلك

الأيونات الموجبة، وتنزع خواص نواتج الصلصال المعدني الحمضية إلى حد ما إلى التحكُّم في خواص الطين الحمضية القاعدية.

الجدول 3.17 عامل حموضة سحج المعدنيات

المعدنيات	النوع	عامل حموضة السحج
أولفين Olivine	رئيسي	11−10
أوجيات Augite	رئيسي	10
أوليغوغلاز Oligoclase	رئيسي	9
أورتوغلاز Orthclase	رئيسي	8
كوارتس Quartz	رئيسي	7−6
كاولينايت	ثانوي	7−4

وفي كثير من الأحيان، تُسهم المَخلَبة (chelation) كثيراً في مفاعيل العوامل الجوية الكيميائية. إن الحديد والألمنيوم هما عنصران رئيسيان تُعتبر قابلية انحلالهما في الماء بصيغ غير معقدة صغيرة جداً (انظر المثال 1.13). ومع ذلك لوحظ في كثير من أنواع التربة دليل على انحلال هائل لهذين العنصرين في الماء. وقد أُثبت أن هذا ناجم عن تكوُّن معقدات عضوية قابلة للانحلال. فعلى سبيل المثال، في غابات المناطق المعتدلة يقترن انتقال الحديد والألمنيوم، من طبقات التربة العلوية إلى الطبقات المنخفضة، بتسهيل الانحلال بواسطة المَخلَبة مع ربيطات تُشتق من مادة التربة العضوية. وتُري الحسابات والقياسات المجراة على محاليل التربة أن أكثر من 90% من الحديد والألمنيوم القابلين للانحلال توجد بصيغة معقدات عضوية. وتتضمن الربيطات التي تكوِّن معقدات مع أيونات المعدن أجناساً لاعضوية، لكن ما هو أهم هي الربيطات المشتقة من مصادر حيوية والمقترنة غالباً بتفكُّك مواد النباتات والمتعضيات المكروية الميتة. وتتعقَّد أيونات الحموض السالبة، التي من قبيل حمض الليمونيك (citric acid)، مع الحديد والألمنيوم بقوة، وهي تمثِّل، إضافة إلى ذلك، مصادر لأيونات الهدروجين. وحمض الدُّبال والحمض الحنطي أيضاً هما ربيطتان هامتان قابلتان التعقُّد مع المعادن وتعملان على تسريع مفاعيل العوامل الجوية (انظر المقطع 2.13).

خُذْ صخرة من بيئة سطحية أثَّرت فيها مفاعيل الهواء والماء الجوية. يتضمن الجدول 4.17 نسب تراكيز حُسبت بقسمة تركيز العنصر في مادة موجودة على سطح صخرة وغيَّرتها العوامل الجوية، على تركيز نفس العنصر في جزء داخلي من الصخرة

حديث التفتُّت. يشير ابتعاد هذه النسب عن الواحد كثيراً إلى أن تراكماً رئيسياً (نسبة كبيرة) أو فقداً (نسبة صغيرة) للعنصر قد حصل بفعل العوامل الجوية. وفيما يخص الصخرة العارية المكشوفة، يحصل مفعول العوامل الجوية بأدنى سماكة، وتكون التغيرات الكيميائية صغيرة نسبياً، ويعود ذلك إلى سيرورات حلمهة لاحيوية إلى حد بعيد، وفقاً لما ذُكر آنفاً. أما في حالة الصخرة المغطاة بالأشنة، فيكون مفعول العوامل الجوية أعمق كثيراً، ويرافق ذلك فقدٌ لمعظم الكالسيوم وتراكمٌ للحديد في الطبقة التي أثرت فيها العوامل الجوية. فالأشنة هي متعضيات مكروية تدخل في تركيبها مكوِّنات طحلبية وفطرية. ويتعلق الفطر بسطح الصخرة أو التربة ويستخرج منه مغذِّيات يستهلكها الطحلب. لذا تستطيع الطحلب القيام بالتركيب الضوئي وتكوين كربوهدرات وجزيئات عضوية أخرى يتصف بعضها بخواص المَخلَبة. وتعزِّز هذه العوامل المخلبية معدل مفاعيل العوامل الجوية الكيميائية. ومن الثابت أن التغيرات الكيميائية التي تنجم عن التفاعلات المخلبية تختلف عن تلك المقترنة بالحلمهة وحدها.

الجدول 4.17 نسب التراكيز في بازلت بركان هاواي الذي ثار في عام 1907[*]. كانت الصخرة المكشوفة نظيفة تماماً من الأشنة، في حين أن جزءاً من نفس مادة الصخرة كان مغطى بأشنة ستريوكولون البركانية (Stereocaulon vulcani)

	صخرة مكشوفة	صخرة مغطاة بالحزاز (lichens)
سماكة القشرة المكشوطة بالعوامل الجوية	< 0.002	0.142
نسبة التركيز الكتلي للعنصر[**]:		
Fe	1.21	6.36
Al	0.47	0.58
Si	1.20	0.21
Ti	0.97	0.27
Ca	1.24	0.004

(*) T. A. Jackson and W. D. Keller, “A Comparative Study of the Role of Lichens and “Inorganic” Processes in the Chemical Weathering of Recent Hawaiian Lava Flows,” *American Journal of Science*, vol. 269 (December 1970), pp. 446-466.

(**) نسبة تركيز المادة المتعرِّضة للعوامل الجوية إلى تركيز المادة الحديثة القطع.

والأكسدة والإرجاع هما سيرورة كيميائية أخرى من سيرورات العوامل الجوية الكيميائية. تحصل الأكسدة عندما تكون مادة معدنية رئيسية، تحتوي على عنصر قابل للأكسدة موجود في حالة أكسدة منخفضة، مكشوفة للجو. تؤدي الزيادة الناتجة في حالة الأكسدة إلى اختلال توازن شحنة المادة المعدنية، ويمكن أن يحصل اكتساب أو فقد لعناصر أخرى موجودة في المركَّب، وذلك بغية الحفاظ على الحيادية. والنتيجة هي تكوين معدنيات ثانوية بخواص مختلفة. تُنتِج أكسدة الحديد الموجود في المعدن الرئيسي بيوتايت (biotite) طبقة الصلصال المعدني فرميكولايت (vermiculite) بنسبة 1:2. وفي أثناء أكسدة الحديد (II) والحديد (III)، يُفقد البوتاسيوم. والعلاقة التالية تُري التحويل بشكله المثالي:



$$K_2(Mg,Fe(II))_6(AlSi_3O_{10})_2(OH)_4 \rightarrow$$



$$Mg_{0.84}(Mg_{5.05},Fe(III)_{0.9})(Si_{2.74}Al_{1.26}O_{10})_2(OH)_4 \qquad (4.17)$$

الطرف الأيسر هو البيوتايت، والطرف الأيمن هو الفرميكولايت.

وتوفِّر لنا معدنيات أخرى تحتوي على الحديد مثالاً آخر. تُعتبر خواص الإرجاع والأكسدة لأكسيد الحديد المائي مسؤولة عن كثير من التغيُّرات في كيمياء المعدنيات. وضمن ظروف الأكسدة، الصيغة المستقرة لأكسيد الحديد هي Fe_2O_3 بصيغة الهايماتايت (haematite) أو بصيغ مميَّهة، بافتراض الصيغة البسيطة FeOOH والمعروفة بالغوتايت (goethite) أو الليمونايت (limonite). إن هذه المعدنيات غير قابلة للانحلال في الماء إلى حد بعيد، لكن ضمن ظروف الإرجاع، يمكن أن تذوب بوصفها أجناس حديد (II) لتترسب بعدئذ في نفس المكان أو غيره في ظروف أكسدة. حينما تحرَّينا مخططات pE/pH، لاحظنا أن هذا السلوك مفضل ترموديناميكيا (الشكل 10.م1).

في معظم النقاشات الخاصة بكيمياء الإرجاع والأكسدة، يتركز الاهتمام في الحديد بسبب وفرته (الجدول 2.17) في قشرة الأرض. إلا أن كيمياء كثير من العناصر الأخرى (مثلاً المنغنيز والزرنيخ والكروم) تتصف بمكونات إرجاع وأكسدة هامة أيضاً. حتى لو كان عنصر معين غير خاضع مباشرة إلى الأكسدة والإرجاع، فإن سلوكه البيئي يمكن أن

يتأثَّر على نحو غير مباشر بتغيُّرات في صيغة عنصر رئيسي من قبيل الحديد. وعندما يكون الحديد موجوداً بصيغة لامتبلورة لأكسيد الحديد (III) المائي، تُمتز معادن وأجناس لامعدنية أخرى أو تترسب معاً بوصفها شوائب ضمن المادة الصلبة. وإذا تغيَّرت الظروف وأُرجع الحديد إلى صيغة قابلة للانحلال، تحرَّرت العناصر المترسبة وذهبت فوراً إلى المحلول.

تُسهم تفاعلات التمييه في مفاعيل العوامل الجوية الفيزيائية وفقاً لما هو مبين آنفاً، لكنها تؤدي أيضاً إلى حدوث تغيُّرات كيميائية لمعدنيات معينة. وتفاعلا تمييه الهايماتيت Fe_2O_3 لتكوين الغوتايت FeOOH، وتمييه الأنهدرايت $CaSO_4$ لتكوين الجبس $CaSO_4{\bullet}2H_2O$ هما مثالان على ذلك:



$$Fe_2O_3 + H_2O \rightarrow 2FeOOH \qquad (5.17)$$



$$CaSO_4 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4{\bullet}2H_2O \qquad (6.17)$$

وتغيِّر تفاعلات مبادلة الأيونات طبيعة العناصر "المتوفرة" في مواقع التبادل السطحي على غرويات التربة. ويمكن أيضا لتغيُّرات بنيوية فعلية أن تقترن أيضاً بمبادلة أيونات. وهذا هام جداً للمعدنيات الصلصالية حيث يغيِّر استبدال أيون في طبقة داخلية بآخر المسافة بين الطبقات ومن ثَمَّ الخواص الكيميائية والفيزيائية للصلصال. يشابه الإلاّيت illite، وهو صلصال معدني 1:2، المونتموريلّنايت باستثناء أن معظم المبادلات المتماثلة شكلياً تنجم عن حلول Al^{3+} محل Si^{4+} في الطبقة الرباعية الوجوه (انظر المقطع 6.14). يُضاف إلى ذلك أنه يُستعاض عن الأيون الموجب Ca^{2+} بالأيون K^+ الذي يرتبط بقوة بالطبقة الرباعية الوجوه المجاورة. تؤدي هذه التغيرات الكيميائية إلى تكوُّن نوع جديد من الصلصال ذي خواص مختلفة، منها تدني المقدرة على مبادلة الأيونات الموجبة CEC ومقاومة التمدُّد الفيزيائي الناجم عن البلل.

يمكن لجميع سيرورات العوامل الجوية الفيزيائية والكيميائية التي ناقشناها أن تحصل معاً في نفس الوقت أو في سلسلة متداخلة، وأن تتبادل التأثيرات فيما بينها في أثناء حصولها. والنتيجة النهائية لمفاعيل العوامل الجوية في الصخور على مدى مدد طويلة هي تكوين مادة مسحوقة دقيقة تُصنَّف على أنها تربة. ويمكن لمعدَّل تكوين التربة أن يصل حتى 1 أو 2 سنتيمتر (1200 حتى 2600 طن للهكتار) كل 100 عام في المناخات

الدافئة الرطبة، وأقل من ذلك كثيراً في المناطق الجافة المعتدلة. يمكن مقارنة ذلك بمعدلات التأكُّل التي تزيد عليها غالباً بمئات المرات.

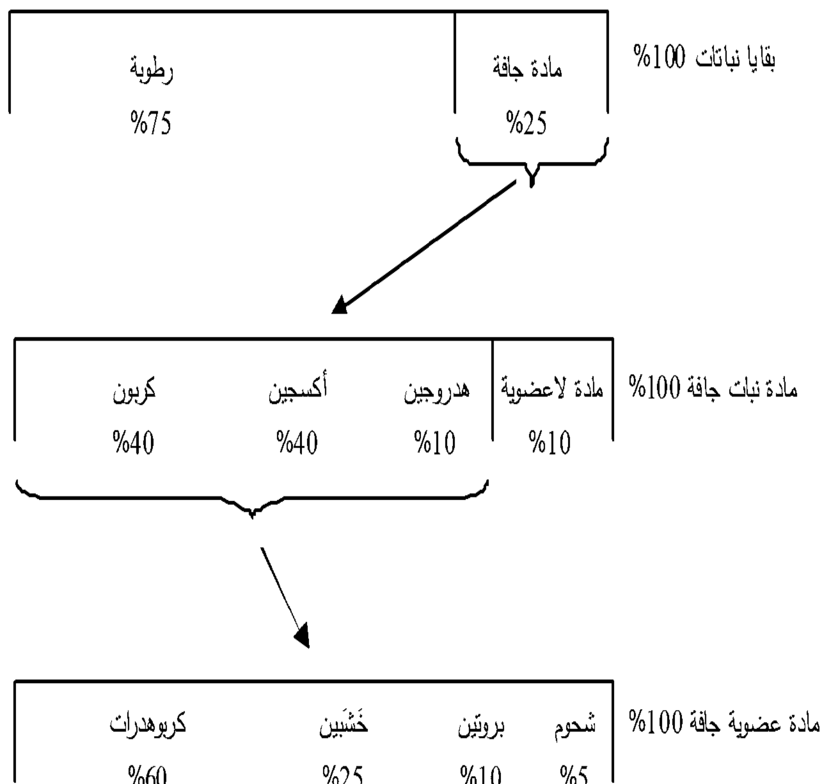
وتتصف سيرورات تكوين التربة وتطوُّرها بأنها مستمرة وجارية. وناتجها النهائي ليس مادة مستقرة، بل مادة تخضع إلى مزيد من التغيُّر نتيجة لعوامل طبيعية أو لأنشطة بشرية. وتمثِّل التغيُّرات التي تحصل في الوقت الحاضر موضوعاً عظيم الأهمية لأولئك الذين يدرسون بيئة اليابسة.

المادة العضوية في التربة (Soil organic matter)

انطلاقاً من الصخور وحدها، تُنتِج تفاعلات العوامل الجوية تربة معدنية لاعضوية من حيث الجوهر، وتمثِّل هذه المادة المعدنية أكبر نسبة من التربة الحقيقية فعلاً. إلا أن التربة ليست مواد معدنية محضة، بل يوجد فيها مكوِّن آخر هو المادة العضوية التي تمثِّل ما يصل إلى نحو 1–5% من كتلة التربة. وتوجد تراكيز للمادة العضوية أعلى كثيراً من ذلك في أنواع هامة من التربة من قبيل تلك المشتقة من الخُثّ (peat) والطبقات السطحية من تربة الغابات. وفي المقابل، تتصف تربة الصحراء بأنها لاعضوية كلياً. وفي جميع الحالات، حتى عندما تكون نسبة المادة العضوية صغيرة، فإنها تؤدي دوراً هاماً جداً في كثير من سيرورات التربة الفيزيائية والكيميائية.

أما المصادر الرئيسية للمادة العضوية فهي النُسُج النباتية، أي جذور النباتات الحية والميتة وأوراقها وأغصانها التي تتساقط على الأرض. وتوجد جميع تلك المكوِّنات في مراحل مختلفة من التفكُّك، ابتداء من المادة الحية حتى النواتج التامةِ التفكُّك الناجمة عن المتعضيات المكروية والسيرورات الكيميائية التي تعطيها بنية ومظهراً مختلفين كلياً عن بنية ومظهر المادة الأصلية. وتُعتبر الكتلة الحيوية لمتعضيات التربة المكروية، أي الجراثيم والفطريات ووحيدات الخلية والأكتينوميسيتات، مساهماً هاماً في الجزء العضوي من التربة، وتمثِّل المتعضيات المكروية عادة ما بين 0.05 و0.5% من الكتلة الجافة للـ 15 سنتيمتراً العليا من التربة الطبيعية. وتُمثِّل حيوانات تربة صغيرة أخرى، أهمها ديدان الأرض، نحو ربع ذلك الجزء من الكتلة الحيوية. ومع أن ديدان الأرض ليست إلا جزءاً ثانوياً من الكتلة الحيوية، فإنها مهمة بسبب مقدرتها على تحسين تهوية التربة وحركة الماء فيها، وعلى تغيير أمكنة المادة العضوية عند سطح التربة.

يبيِّن الشكل 1.17 ملخصاً لتحليل شائع لمكونات بقايا نباتات حية. تتخذ الكربوهدرات في معظم النُسُج النباتية صيغتي السلُّلوز ونصف السلُّلوز إلى حد بعيد، وصيغة النشاء إلى حد أقل. وجميع تلك الصيغ هي بوليمرات (مختلفة الصيغ) للغلوكوز.



الشكل 1.17: تركيب مادة النبات الحي. يبيِّن الشكل مكوِّنات النبات الحي والمادة الجافة والجزء العضوي.

والتفكيك هو سيرورة كيميائية وحيوية مكروية معقدة. بأخذ جميع أصناف المركَّبات الكيميائية الموجودة في بقايا النباتات في الحسبان، يحصل التفكيك بمعدلات مختلفة تبعاً، على الأغلب، لملاءمة كل مركب ليكون مصدر غذاء للمتعضيات المكروية.

يمكن تقريب معدَّل زوال المواد العضوية بمعدل تفاعل الدرجة الأولى التالي:

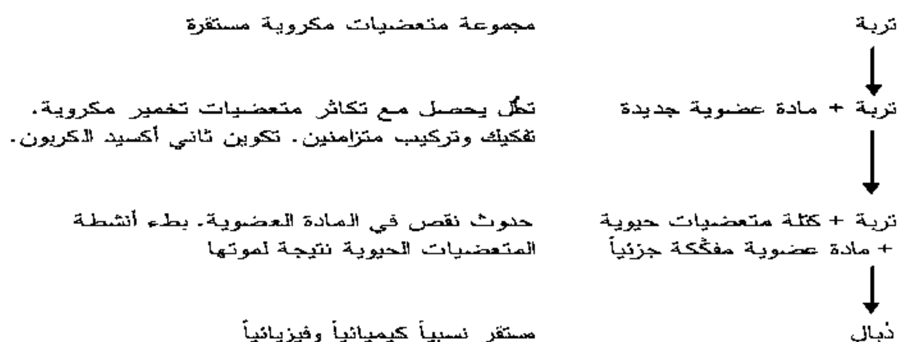
$$dC/dt = -kC \quad (7.17)$$

تعتمد قيمة ثابت المعدّل k (واحدته $days^{-1}$) على طبيعة وحالة تجزئة المادة العضوية وعلى الظروف البيئية، وخاصة درجة الحرارة والرطوبة. وفيما يلي قيم شائعة لــ k في مناخات معتدلة (المرجع 4).

		k (d^{-1})
سكريات، نشويات بروتينات بسيطة	تفكّك سريع	
بروتينات معقدة		0.2
نصف سلّلوز	↓	0.08
غلوكوز		
خشبين، شحوم	تفكّك بطيء	0.01

وتحتوي المتعضيات غيرية التغذية على مركّبات كربونية في كتلتها الحيوية. وينتُج عن تفكّكها وإعادة تركيبها مركّبات عضوية جديدة قابلة، أو غير قابلة، للانحلال الماء. وتتمعْدن العناصر اللاعضوية الموجودة في بقايا النباتات على شكل أجناس من قبيل NH_4^+ و NO_3^- و $H_2PO_4^{-2}$ و SO_4^{2-} و Ca^{2-} و K^+، و/أو تُشل حركتها في بنية المتعضي المكروي. ويتحوّل في نفس الوقت بعض الكربون العضوي الأصلي بالتنفس إلى ثاني أكسيد الكربون. ويُعوِّض انبعاث ثاني أكسيد الكربون من النباتات المتفكِّكة إلى حد ما عن تناقص غاز الاحتباس الحراري هذا الناجم عن التركيب الضوئي. ثمة اهتمام بالغ، وفي بعض الأحيان جدل، بخصوص المغزى النسبي لهاتين السيرورتين المتعاكستين في البيئات الحيوية المختلفة.

وقد جرى تمثيل سيرورات التفكيك بواسطة المتعضيات المكروية بالسلسلة التالية التي تخص حالةً تُزوَّد فيها التربة بمادة عضوية جديدة غير متفكِّكة. ومن أمثلة ذلك تربة غابة تتساقط عليها أوراق الأشجار في فصل الخريف، وحقل يُزرع فيه "سماد أخضر" (green manure) ثم يُحرث لخلط التربة بالسماد.



أما ناتج هذه السيرورات المعقدة فهو مادة دُبالية استقصينا كيمياءها سابقاً. وهي مادة مستقرة نسبياً، لكنها تتفكَّك مع مرور السنين لتعطي ناتجاً نهائياً هو ثاني أكسيد الكربون. وفي المناطق المدارية التي تُجتث فيها الغابات لاستعمال الأراضي في الزراعة، يمكن لنقصان المادة العضوية أن يكون سريعاً جداً في بضع السنوات الأولى، أي إن نحو 20–60% من الكمية الأصلية يمكن أن يضيع كل سنة. وبعد الوصول إلى قيمة طبيعية، يصبح الضياع بمعدلات أقل كثيراً.

وكنا قد أشرنا في المقطع 3.12 إلى أن نسبة الكربون في المادة الدُّبالية غالباً ما تساوي نحو 60%. وتحتوي مادة النبات الحية عادة على 0.5–5% من النتروجين، وذلك تبعاً لمصدرها، وهذا ما يجعل نسبة الكربون إلى النتروجين تساوي نحو 12–120. يتضمن الجدول 5.17 أمثلة لنسبة النتروجين المئوية ولنسب الكربون إلى النتروجين في بضعة مواد.

الجدول 5.17 النسب المئوية للنتروجين ونسب الكربون إلى النتروجين في بعض المواد[*]

	N%	C:N
نُسُج نباتات وأعشاب		
برسيم أو أوراق لوبياء	5.0–2.5	16–8
براعم أعشاب (جديدة)	4–3	15–12
براعم أعشاب (ناضجة، صفراء)	2.0–0.5	80–20
حيوانات ومتعضيات مكروية		
حشرات، ثدييات	12–6	10–5
فطريات (تنمو على الأوراق)	4–3	16–11
جراثيم	12–4	14–5

[*] البيانات مقتبسة من:

B. Peacock, "Balancing the Nitrogen Budget," University of California Cooperative Extension, Tulare County, <http://cetulare.ucdavis.edu/pubgrape/ng296.htm>.

(ثمة قيم أخرى لنسب الكربون إلى النتروجين في الجدول 3.19). تستعمل متعضيات التربة المكروية الكربون العضوي بوصفه مادة للتنفس، فتُطلق ثاني أكسيد الكربون وتُدخل الكربون المتبقي والنتروجين إلى أجسامها على شكل بروتينات ومواد بنيانية. ونتيجة لذلك تتناقص نسبة الكربون إلى النتروجين مع تقدُّم التفكُّك، وتصل في النهاية إلى قيمة مستقرة بين 10 و13.

المثال 1.17 **محتوى المواد الدُّبالية من النتروجين**

ما هي العلاقة بين محتوى التربة من النتروجين والدُّبال (المادة العضوية)؟

باستعمال نسب الكربون إلى النتروجين الشائعة في الدُّبال مع نسبة مادة عضوية إلى كربون تساوي 1.7 (أي 100/60)، تساوي نسبة المادة العضوية OM إلى النتروجين N:

$$\mathrm{OM:N} = 12 \times 100/60 = 20$$

(أو 100/5). هذا يعني أن ثمة نحو 5% من النتروجين في المادة الدُّبالية.

إن القيمة 5% شائعة في الدُّبال الجيد، ومن أمثلته الدُّبال الذي دُرس في وادي سان جواكين بكاليفورنيا والذي يحتوي على نحو 5.0–5.5% من النتروجين (انظر حاشية الجدول 5.17 من أجل المرجع).

إزالة ثاني أكسيد الكربون الناجم عن نمو الغابات

(Carbon dioxide sequestering in forests)

إن قضايا تفكُّك المادة العضوية وتكوين التربة على صلة وثيقة بالموضوع الهام الخاص بإزالة ثاني أكسيد الكربون من الجو في أثناء نمو الغابات. فمن بين الـــ 7.9 جيغا طن من الكربون الذي ينبعث إلى الجو كل سنة من سيرورات الأنشطة البشرية، يبقى نحو 3.3 جيغا طن في الجو، ويُزال الجزء المتبقي الذي يساوي 4.6 جيغا طن ويذهب إلى

المحيطات ومنظومات اليابسة. ويُعتقد أن سيرورة الإزالة الرئيسية على اليابسة تحصل حين نمو الغابات. وفي بعض البلدان، تُبذل جهود حثيثة لتقليص تزايد غاز الاحتباس الحراري هذا في الجو، وذلك بتشجيع التحريج إضافة إلى تحسين الممارسات الحراجية والزراعية.

صحيحٌ أن هذا يستحق الثناء، إلا أن المدى الذي يُسهم به في إزالة ثاني أكسيد الكربون يعتمد على معرفة موازنة هذا الغاز الكلية التي تتضمن ما يُستهلك منه في التركيب الضوئي، وما ينبعث بسبب التنفس والتفكُّك والاحتراق، وذلك بغية تحديد المفعول النهائي للإزالة. لقد أُجريت تقديرات موثوقة لمقادير ثاني أكسيد الكربون التي تستهلكها بيئات الأحياء المختلفة (الملحق أ–2)، وتبيِّن تلك التقديرات أن أعلى معدلات تراكم الغاز تحصل حيثما تكون ثمة وفرة في المغذِّيات والماء. على سبيل المثال، يمكن لغابة مدارية مساحتها مئة ألف هكتار أن تُراكم 0.83 ميغا طن من الكربون كل عام في أشجارها، في حين أن معدل الاستهلاك في غابة شمالية يقل عن نصف تلك القيمة.

وأحد المجاهيل الكثيرة في هذه المسألة هو معدَّل تفكُّك الكتلة الحيوية التي تراكمت في أرض الغابة. يمكن للكتلة الحيوية الموجودة في تربة الغابة أن تمثِّل نحو 20% من الكتلة الحيوية الكلية الموجودة في تلك الغابة. وباستثناء الأوراق المتساقطة حديثاً وغيرها من النفايات، تتكوَّن المادة العضوية بمعظمها من مادة دُبالية مستقرة نسبياً وتتفكَّك ببطء شديد. ومع ذلك، في الحالات التي تُجتث فيها غابة أو تحترق، تكون التربة المكشوفة الغنية بالمواد العضوية معرضة إلى معدلات تفكُّك أعلى كثيراً. ونتيجة لذلك تتحوَّل منطقة كانت سابقاً بالوعة تمتص ثاني أكسيد الكربون إلى مصدر له. لذا فإن القاعدة العامة هي إعادة تحريج الغابة فور قطع أشجارها.

سيرورة تكوين التربة (Soil formation as a complex process)

صحيحٌ أننا تحرَّينا سيرورات نشوء مكونات التربة العضوية واللاعضوية في فئات منفصلة، إلا أن المهم هو إدراك أن ثمة تأثيرات متبادلة فيما بين تلك المكونات، وأن مفاعيل السيرورات والخواص المختلفة ليست جَمْعيَّة أو تضافرية بالضرورة. على سبيل المثال، تستطيع معدنيات الحديد (III) وأكسيد الألمنيوم (III) في التربة القيام بالامتزاز النوعي، ومن ثَمَّ شلّ حركة بعض المعادن الموجودة في محلول التربة. ومع ذلك ثمة

حالات تكون فيها مادة التربة الدُّبالية مرتبطة بقوة ببعض الأكاسيد. إلا أن تغشية المواد الدُّبالية للسطوح الأكسيدية تمنع تفاعلات الامتزاز النوعي، وتصبح نتيجة لذلك حركية أيونات المعدن أكبر من تلك التي في حالة تربة تحتوي على معدنيات غير مغطاة. لذا فإن المعرفة التفصيلية لمقادير الأكاسيد المعدنية وتوزُّعها في التربة ليست كافية للتنبُّؤ بدرجة احتفاظ التربة بالمعدن. سوف نتحرَّى حالات أخرى تؤدي فيها التأثيرات المتبادلة إلى مفاعيل شاذة من هذا النوع.

تؤدي المجموعة المعقدة من السيرورات الفيزيائية والكيميائية (الحيوية واللاحيوية) المتنوعة، الفاعلة في الصخور الأصلية والمادة العضوية، إلى تكوين مادة مسحوقة دقيقة هي التربة. وتتصف التربة بطيف واسع من الخواص التي تعكس أصل وطبيعة المواد الأصلية التي تتكوَّن منها، والبيئة الجيولوجية التي أدت العوامل الجوية فيها إلى تكوينها ونقلها من مكان إلى آخر.

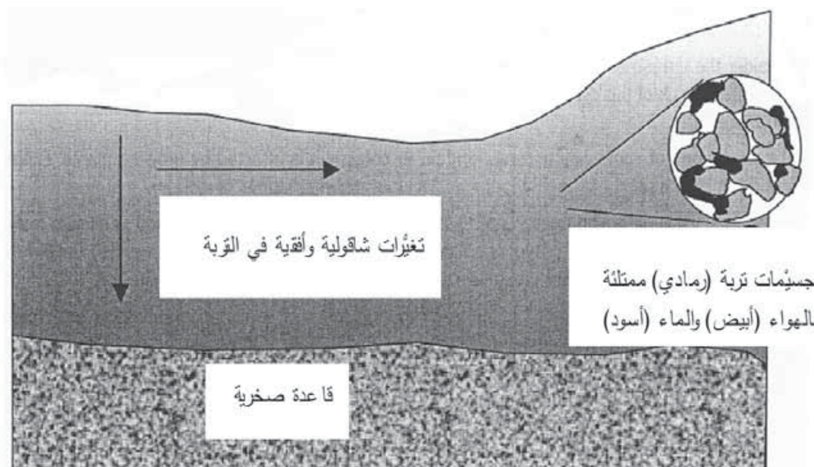
إن اختلافات التربة واضحة في الاتجاهين الشاقولي والأفقي، والتغيرات مستمرة فيها مع الزمن أيضاً. ومع ذلك، توجد سمات مشترَكة بين جميع أنواع التربة منها:

- التربة هي مادة مسامية غير متجانسة مسحوقة دقيقة تتألف من معدنيات و/أو مادة عضوية.
- تمتلئ فراغات مسامات التربة بالهواء و/أو الماء، تبعاً لظروف الرطوبة.

يُري الشكل 2.17 السمات الرئيسية المشترَكة بين معظم أنواع التربة.

إن التربة مزيج من ثلاثة أطوار، ويتطلب الوصف الكامل لدورها في التفاعلات والدورات البيئية استقصاء التأثيرات المتبادلة فيما بين تلك الأطوار الثلاثة.

النقطة الرئيسية 2.17 تكوَّنت التربة على مدى أحقاب جيولوجية بواسطة مجموعة من السيرورات الفيزيائية والكيميائية والحيوية. تعمل تلك السيرورات على تفتيت الصخور الصلبة لإنتاج مكوِّنات معدنية، وعلى تفكيك المواد الحيوانية والنباتية لإنتاج الجزء العضوي من التربة. وناتج مفاعيل تلك العوامل الجوية هو مادة مسحوقة دقيقة تحتوي على هواء و/أو ماء في مساماتها. وتتصف مكونات أي تربة وطبيعتها بالتغيُّر المستمر، ويمكن أن يتأثرا كثيراً بنواتج الأنشطة البشرية.



الشكل 2.17: التربة التي تمثِّل الطبقة السطحية من معظم بيئة اليابسة، وهي مزيج من أطوار ثلاثة، وتتألف من جسَيْمات دقيقة عضوية ولاعضوية ومسامات ممتلئة بالماء و/أو الهواء. إن التربة شديدة عدم التجانس في كل من الاتجاهين الشاقولي والأفقي.

مراجع للاستزادة (Additional Reading)

1. Birkeland, Peter W. *Pedology, Weathering and Geomorphological Research.* New York: Oxford University Press, 1974.
2. Brady, Nyle C. and Ray R. Weil. *The Nature and Properties of Soils*. 12th ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1999.
3. McBride, Murray B. *Environmental Chemistry of Soils*. New York: Oxford University Press, 1994.
4. Paul, E.A. and F. E. Clark. *Soil Microbiology and Biochemistry*. San Diego: Academic Press, 1989.

مسائل (Problems)

1. تأمَّل في أجزاء اليابسة من دورة النتروجين العالمية (الشكل 9.15). ما هي الأنشطة البشرية التي جعلت جوانب من هذه الدورة تضطرب، وما هي الطرائق التي يجب اللجوء إليها للتعويض عن ذلك وإبقاء الدورة متوازنة؟

2. تتأثر مفاعيل العوامل الجوية في بعض المعدنيات الصلصالية التي تحتوي على البوتاسيوم بالنباتات الحية. علِّل ذلك.

3. تنضب التربة السطحية في المناطق المدارية الرطبة من السليكا غالباً، وتغتني بأكاسيد الحديد والألمنيوم. وفي المقابل، يمكن للطبقة السطحية المعدنية لتربة غابة في منطقة معتدلة أن تخلو من معدنيات حديد وألمنيوم هامة، وأن تحتوي على تركيزٍ عالٍ من السليكا. اقترح تفسيراً لذلك.

4. باستعمال ثوابت المعدل الواردة في النص بخصوص تفكُّك مكونات مادة التربة العضوية، قارن المدة اللازمة لحصول تفكُّك حتى بقاء 10% من ثلاث أوراق (معظمها من السلُّلوز ونصف السلُّلوز) ذات غُصينات صغيرة (معظمها من الخَشَبين).

5. ما هي سيرورات التغذية الراجعة (feedback) الممكنة، ذات الصلة بموازنة كربون الغابة، التي تنجم عن زيادة نسب مزج ثاني أكسيد الكربون في الجو؟

6. يساوي تركيز النحاس في الطبقة العضوية السطحية من تربة غابة 37 ppm، وفي الطبقة المعدنية التي تحتها 17 ppm. وتساوي الكثافة الكلية للطبقة الأولى $0.36\,g\,mL^{-1}$، وللطبقة الثانية $1.22\,g\,mL^{-1}$. أما سبب التدني الشديد في كثافة الطبقة الأولى فهو لأنها تحتوي على كثير من المادة العضوية المتفكِّكة جزئياً، وعلى قليل من المادة المعدنية التي هي أثقل. أيُّ طبقة منهما تحتوي على تركيز أعلى للنحاس في واحدة الحجم؟

7. يمكن تقدير تركيز الكادميوم في الـــ 15 سنتيمترا العليا من تربة حقل (تسمى غالباً طبقة الحراثة) بأخذ عينة تمثِّل تلك التربة، وتحليلها بمطيافية الامتصاص الذري بواسطة التحطيم الكهرحراري. وقد وُجد أن تركيزه في عينة يساوي 0.78 ppm. افترض أنه قد أُضيفت على العينة حمأة مياه صرف صحي مجففة من الماء (صلب) تحتوي على 22 ppm من الكادميوم بمعدل (كتلة للمساحة) يساوي 3 طن للهكتار. وافترض أيضاً أن الحمأة جيدة المزج ضمن طبقة الحراثة، واحسب التركيز الوسطي الجديد للكادميوم ضمن هذا الجزء من التربة. تساوي كثافة التربة $1.1\,g\,mL^{-1}$.

الفصل الثامن عشر

خواص التربة

(Soil Properties)

المواضيع المشمولة

- الخواص الفيزيائية للتربة
- الخواص الكيميائية للتربة
- استقصاء هيئة التربة: سبودوسول (spodosol)، ألفيسول (alfisol)، فِرتيسول (vertisol)
- الخواص البيئية للتربة

يُدرك الجميع أهمية التربة لبقاء البشر والكائنات الحية الأخرى على الأرض. فالتربة هي الوسط الأساسي الذي تنمو فيه النباتات والغابات، والذي يُسهم في جمال الكرة الأرضية الخضراء. وهي أيضاً المخزن تُستخلص منه المعدنيات، والمِكَب الذي تُلقى فيه الفضلات الصلبة. يُضاف إلى ذلك أنها تعمل وسطاً ومرشحاً لتجمُّع الماء وانتقاله. وهي تُعتبر من خلال دعمها لنمو النباتات محدِّداً رئيسياً لتركيب الجو، ومن ثَمَّ لمناخ الأرض الشديد الأهمية للحياة بالصورة التي نعرفها. لهذه الأسباب والكثير غيرها، من المهم جداً الحفاظ على سلامة هذا المورد الجوهري. سوف نستقصي في هذا الفصل خواص التربة من الناحية البيئية.

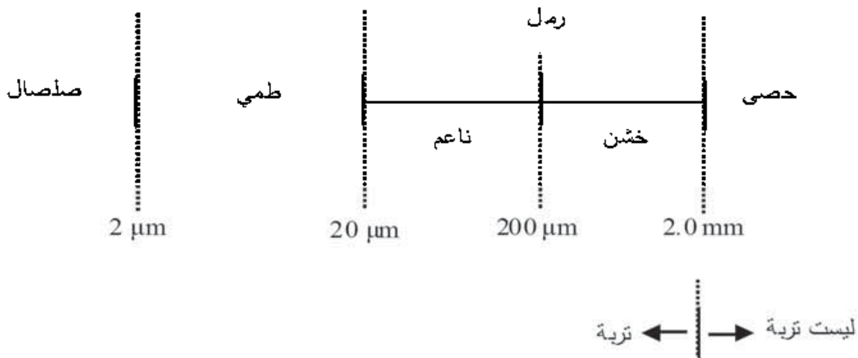
وعلى غرار ما فعلناه بشأن أصل التربة وتكوينها، من المفيد هنا تحرِّي خواصها من الناحيتين الفيزيائية والكيميائية. وسوف نرى أن ثمة علاقة وثيقة وتقاطعاً بين هذين الجانبين.

النقطة الرئيسية 1.18 إلى جانب كون التربة وسطاً لإنتاج الغذاء والألياف والوقود، تُعتبر التربة أيضاً عاملاً بيئياً هاماً. وثمة تأثيرات متبادلة بين التربة والكيماويات التي تتكوَّن فيها أو التي تُضاف إليها، وذلك بطرائق تعتمد على كل من خواصها الفيزيائية والكيميائية.

1.18 خواص التربة الفيزيائية (Physical properties)

مقاس الجسَيْم (Particle size)

تتألق جميع أنواع التربة من كثير من الجسَيْمات ذات التراكيب الكيميائية والمقاسات المختلفة. وباستعمال طرائق الفصل الفيزيائية المعتمَدة، يمكن تجزئة عينة من التربة إلى مجموعات تبعاً لمقاسات جسَيْماتها. يُعتبر مقاس الجسَيْم خاصية فيزيائية رئيسية، وثمة عدة طرائق تصنيف تُستعمل لتخصيص اسم لكل مجموعة. ويُري الشكل 1.18 إحدى تلك الطرائق التي تعتمدها الجمعية الدولية لعلم التربة (International Society for Soil Science (ISSS)).



الشكل 1.18: تصنيف التربة، تبعاً لمقاس الجسَيْم، وفقاً لما اعتمدته الجمعية العالمية لعلم التربة.

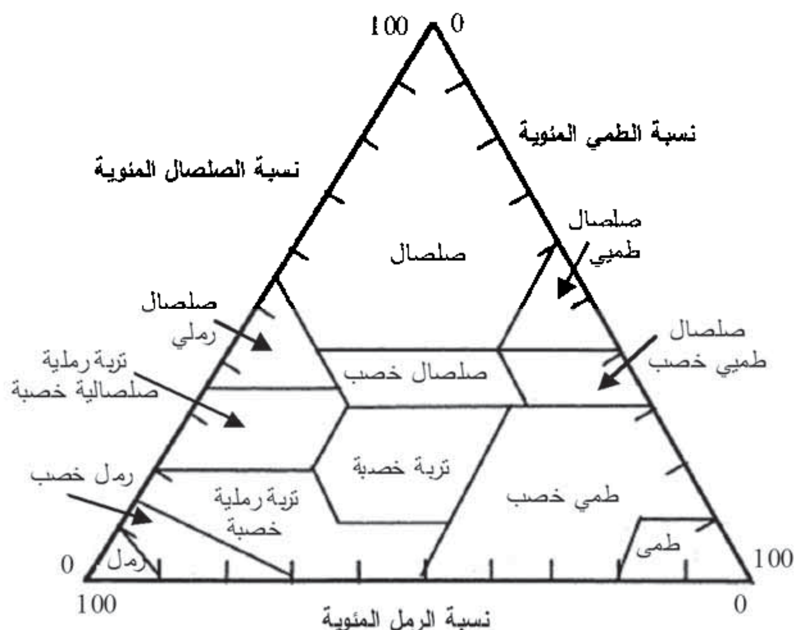
وفقاً لهذا التصنيف، تُعرَّف التربة اعتباطياً بأنها مادة مقاسات جسَيْماتها تقل عن 2 ملِّيمتر. وفي الواقع، يبدأ كثير من إجراءات تحليل التربة بخطوة غربلة (2.0 mm) لفصل التربة من الحصى التي هي أكبر. وضمن المادة المعرَّفة بأنها تربة، ثمة ثلاث فئات رئيسية هي التالية وفقاً لترتيب مقاسات جسَيْماتها التنازلي: الرمل والطمي والصلصال. تذكَّر تصنيفنا السابق للغرويات بأنها جسَيْمات تقل مقاساتها عن 10 مكرونات. لذا تقع جسَيْمات التربة التي من فئة الصلصال والطمي الصغير المقاس ضمن فئة الغرويات. وتذكَّر أيضاً أن لهذه الجسَيْمات الغروانية سطوحاً ذات قابلية كبيرة للتفاعل الكيميائي.

يتصف الرمل بأنه خفيف وسهل الاستعمال والتهوية، إضافة إلى تسريبه الجيد للماء (والاحتفاظ الضعيف به). ومن الناحية الكيميائية، أهم مكوِّنات الرمل هي المعدنيات الرئيسية المعهودة، ومنها الكوارتس والفِلِسبارات، وهذه معدنيات خاملة عادة وفقيرة بالمغذِّيات. وتتألف التربة التي من صنف الصلصال من جسَيْمات تقع مقاساتها في طرف المقاسات الصغرى من المجال. وتتصف التربة الغنية بالصلصال بأنها ثقيلة وصعبة الاستعمال والتهوية وسيئة التسريب للماء. تذكَّر مرة أخرى المعدنيات الصلصالية موضوع المقطع 6.14، ولاحظ بعناية الفرق بين المعدنيات الصلصالية ذات الخواص الكيميائية الفريدة، والجسَيْمات ذات المقاس الصلصالي. يمكن للمادة الصلصالية المقاس أن تتألف من تركيب ما من المعدنيات الصلصالية نفسها ومادة عضوية ومعدنيات رئيسية وأكاسيد حديد وألمنيوم مائية[1]. وهذه المواد الناعمة جميعاً تتصف بمساحات سطحية كبيرة، وتشارك في تفاعلات مبادلة الأيونات و/أو الامتزاز. لذا تستطيع الجسَيْمات الصلصالية المقاس أن تتبادل التأثيرات مع المغذِّيات والاحتفاظ بها. وبهذه الطريقة تكون وسطاً منتجاً لنمو النبات.

بنيان التربة (قوامها) (Texture)

"بنيان التربة" مصطلح جامع يُعرِّف التربة الحقيقية بنسب مكوِّناتها ذات المقاسات الجسَيْمية المختلفة. وتقوم تسميات البنيان على مخطط مثلثي من قبيل ذاك المبين في الشكل 2.18.

[1] لاحظ أنه وفقاً لمصطلحات التربة يمكن للصلصال أن يدل على فئة مقاسات أو فئة معدنيات. وللتمييز بين هذين الاستعمالين، من المفضل أن تستعمل العبارتين "مادة صلصالية المقاس" و"معدنيات صلصالية".



الشكل 2.18: مثلث بنيان التربة.

لاستعمال هذا المخطط، خذ حالة تحتوي فيها التربة على 35% صلصال و30% طمي و35% رمل. نبدأ من النقطة 35 على محور الصلصال ونرسم خطاً موازياً لمحور الرمل. وعلى غرار ذلك نرسم خطاً من النقطة 30 على محور الطمي، ونرسم خطاً موازياً لمحور الصلصال. تقع نقطة تقاطع الخطين في منطقة تسمى الصلصال الخصب، ولذا تسمى التربة بهذا الاسم.

تقع التربة المرغوب فيها للزراعة غالباً في المنطقة الوسطى من المثلث. تتصف هذه التربة بالخواص الفيزيائية المفيدة للتربة الخفيفة وتنزع إلى كونها سهلة الاستعمال، لكنها تتصف أيضاً بمقدرة معتدلة على الاحتفاظ بالرطوبة، وبقابلية التفاعل الكيميائي بسبب وجود المواد الصلصالية المقاس. لاحظ أن المنطقة المسماة بالصلصال كبيرة ويمكن أن تتضمن تربة تحتوي على أقل من 50% من الصلصال. هذا لأن المادة المسحوقة بنعومة تمتلك مفعولاً مهيمناً على سلوك كثير من أنواع التربة.

وتعتمد كثافة التربة على المكوِّنات العضوية والمعدنية التي تتألف منها. وتقل كثافة الجسَيْمات (particle density) الإفرادية كثيراً عن $1\,g\,mL^{-1}$ للمادة العضوية، وتزيد على $5\,g\,mL^{-1}$ لبعض الأكاسيد المعدنية، أو حتى أكبر من $7\,g\,mL^{-1}$ للمعدنيات التي هي أقل شيوعاً، ومن أمثلتها كبريتيدات المعادن. وتقع كثافات كثير من معدنيات التربة الواسعة الانتشار، ومنها الكوارتس والفِلِسبارز والمعدنيات الصلصالية ضمن المجال التقريبي $2.5\text{-}2.8\,g\,mL^{-1}$، ويمكن اعتبار هذه القيمة تقديراً جيداً لكثافة جسَيْمات معظم أنواع التربة المعدنية.

والكثافة الإجمالية (bulk density) هي الكثافة التي توجد بها التربة في الحقل. تأخذ الكثافة الإجمالية في الحسبان الفراغات المسامية فيما بين الجسَيْمات، ولذا تكون أصغر من كثافة الجسَيْم. وفي حالة التربة المعدنية المتوضعة على عمق نحو 1 متر من السطح، تساوي الكثافة الإجمالية غالباً نحو $1.2\text{-}1.8\,g\,mL^{-1}$ للمواد التي تحتوي على نسبة جيدة من الرمل. أما التربة ذات نسبة الصلصال العالية، فتقع كثافتها ضمن مجال أضيق قليلاً ويساوي $1.0\text{-}1.6\,g\,mL^{-1}$. وعندما تكون كثافة الجسَيْم والكثافة الإجمالية معلومتين، يمكن حساب حيز المسامات الذي في التربة بسهولة.

المثال 1.18 **حيِّز المسامات في التربة**

تساوي كثافة الجسَيْم في تربة طمي خصبة $2.65\,g\,mL^{-1}$، وتساوي كثافة التربة الإجمالية $1.5\,g\,mL^{-1}$. احسب النسبة المئوية لحيِّز المسامات pore space في التربة.

$$\text{pore space}\,(\%) = 100 - \frac{\text{bulk density}}{\text{particle density}} \times 100$$

$$= 100 - \frac{1.5}{2.65} \times 100 = 43\%$$

تقع قيم حيِّز المسامات في التربة الرملية في المجال من 35 حتى 50%، وفي التربة الناعمة في المجال من 40 حتى 60%، وتزيد قيمته في التربة التي تحتوي على مادة عضوية على 60%. وتنزع التربة العميقة إلى أن تكون أكثر ارتصاصاً من التربة

السطحية، مع نسبة أقل للمادة العضوية، ولذا فإن الحيِّز المسامي فيها لا يزيد غالباً على 25% من الحجم الكلي في الحقل.

البنية (Structure)

الخاصية الفيزيائية الثالثة للتربة هي البنية. يُستعمل المصطلح "بنية" لوصف الطريقة التي تتكتل بها الجسَيْمات المنفصلة معاً لتكوين كينونات أكبر. ونظراً إلى مقدرة المادة العضوية على اللصق، فإنها تؤدي دوراً مفتاحياً في تكوين بنى التربة والحفاظ بها. وتتصف الكينونات الكيميائية الأخرى، وطبيعة أصل المادة العضوية بأنها عوامل محدِّدة لبنية التربة أيضاً. والبنية هي خاصية حقلية تتخرب حين أخذ عينة من التربة إلى المخبر لتحليلها. يتضمن الجدول 1.18 تعاريف مختصرة ذاتية الشرح للبنى الشائعة.

الجدول 1.18 لائحة جزئية بأنواع بنى التربة

عديمة البنية	لا توجد تكتلات واضحة أو تراتيب منتظمة محددة حول خطوط الضعف الطبيعية
حبَيْبية	تتجمَّع الجسَيْمات المنفصلة معاً لتكوين تكتلات كالفتافيت
لَبِنية	تنتظم جسَيْمات التربة حول نقطة وتُحاط بسطوح مستوية أو مكوَّرة، وتأخذ أشكالاً لبِنات أو كرات حبَيْبية
صحنية	تنتظم جسَيْمات التربة حول طبق أفقي وتُحاط بسطوح أفقية مستوية
موشورية	تنتظم جسَيْمات التربة حول محور شاقولي وتُحاط بسطوح شاقولية مستوية نسبياً

النفاذية (Permeability)

النفاذية (permeability)، أو الناقلية المائية (hydraulic conductivity)، هي معيار لقابلية التربة لنقل الماء. على سبيل المثال، حينما تكون الأمطار غزيرة، تنقل التربة النفوذة الماء إلى الأسفل بسرعة. ويتحدَّد معدَّل الحركة الأفقية للمياه الجوفية في التربة العميقة بالنفاذية أيضاً. يتصف الكثير من أنواع التربة بنفاذية نحو الأسفل في

المجال $1\text{-}5\,\mathrm{cm\,h^{-1}}$. وتُعدُّ المعدَّلات التي تقل عن $0.5\,\mathrm{cm\,h^{-1}}$ منخفضة جداً، والتي تزيد على $15\,\mathrm{cm\,h^{-1}}$ عالية.

وفيما يخص التربة القليلة أو العديمة البنية، تكون النفاذية تابعة لبنيانها إلى حد بعيد. فرمال الصحراء الخشنة في شبه جزيرة العرب تتصف بنفاذية كبيرة جداً، في حين أن بعض أنواع التربة الطميية الدقيقة الحبَيْبات في العراق تتصف بنفاذيات منخفضة جداً.

والبنية هي أيضاً محدِّد رئيسي يؤثِّر في النفاذية، خاصة في حالة الصلصال. والتربة ذات البنية الجيدة التكوين أعلى نفاذية من تلك العديمة البنية. يمكن لحجم الحيِّز المتكوِّن عند الحدود البنيوية أن يكون صغيراً مقارنة بالحيِّز المسامي الكلي للتربة، ومع ذلك يمكن أن يكون المسار الرئيسي لانتقال الماء. أما الحيِّز المسامي الكبير بين الجسَيْمات الدقيقة الحبَيْبات *ضمن* البنى فيؤدي دوراً ثانوياً في حركة الماء. ويتحرك الماء أيضاً عبر الصدوع التي تنجم عن الجفاف والزلازل وجذور النبات.

وتنزع النفاذية نحو الانخفاض مع ازدياد العمق في التربة، إلا أن تغيراتها غالباً ما تكون غير منتظمة وغير مستمرة. والأحواض الصلبة هي مناطق ذات طبقات غير نفوذة في هيئة التربة. وفي التربة الزراعية، غالبا ما يُشاهد الحوض الصلب تحت العمق الذي يصل إليه المحراث، وهو ناجم عن مفعول مرور الآليات أو الحيوانات المتكرر فوق نفس المكان. وقد لوحظ أن التربة ذات الكثافة الإجمالية العادية التي تقع في المجال $1.2\text{-}1.5\,\mathrm{g\,mL^{-1}}$ يمكن أن تَرتَص حتى كثافات تزيد على $2\,\mathrm{g\,mL^{-1}}$ بتلك الطريقة. لذا تُستعمل الحراثة العميقة من وقت إلى آخر، أو تقانات الحراثة الأصغرية، لدرء مشكلة توقف تغلغل الماء في التربة.

إنه لمن المهم في دراسة كيمياء التربة أن ندرك أن ثمة طرائق كثيرة يمكن بها لخواص التربة الفيزيائية أن تؤثِّر في سلوكها البيئي (والكيميائي أيضاً). ولعل النفاذية هي أهم عامل في هذا السياق. فالتربة ذات النفاذية المنخفضة يمكن أن تغرق بالماء مؤدية إلى إمكان نشوء بيئة مُرجِعة. وبالمشابهة، تؤثِّر النفاذية في نقل الكيماويات عبر التربة. إن أي وصف كامل لحركة الكيماويات في التربة يتطلب معرفة بكل من توزُّع الكيماويات بين التربة والماء (وفقاً لما ورد في الفصل الرابع عشر)، وخواص حركة الماء في التربة. وتتحدَّد الخواص الأخيرة بصفات التربة الفيزيائية المختلفة.

النقطة الرئيسية 2.18 يؤثِّر كلٌّ من بنيان التربة وبنيتها في حركة الماء عبرها، وهما يحدِّدان أيضاً مقدار السطح الصلب المتاح للتفاعل مع الكيماويات التي تتحرك عبر المسامات.

2.18 خواص التربة الكيميائية (Chemical properties)

يمكننا الآن الانتقال إلى تحرِّي بعض الخواص الكيميائية للتربة ذات الأهمية لدراستنا الشاملة للكيمياء البيئية.

العناصر الكلية (Total elements)

نقطة البداية المنطقية في هذا السياق هي معاينة التحليل الشامل للعناصر في التربة. يتضمن الجدول 2.18 مجالات قيم نسب العناصر الرئيسية وبعض العناصر الثانوية الموجودة في الجزء المعدني من التربة. إن التركيب الكيميائي للتربة يتحدَّد بطبيعة المواد الأصلية التي تكوَّنت منها وبالسيرورات التي خضعت لها مع مرور الوقت.

الجدول 2.18 مجالات قيم العناصر الرئيسية والثانوية في المكوِّن المعدني للتربة(*)

العناصر الرئيسية		العناصر الثانوية(**)	
العنصر	%	العنصر	mg kg^{-1}
Si	45−30	Zn	250−10
Al	7.4−2.4	Cu	15−5
Fe	4.3−1.2	Ni	30−20
Ti	0.7−0.3	Mn	400 ~
Ca	3.9−0.01	Co	20−1
Mg	1.6−0.01	Cr	50−10
K	2.5−0.2	Pb	50−1
Na	ضيئلة جداً−1.5	As	20−1

(*) تتأثَّر الكميات الوسطية لجميع العناصر في القشرة بالتراكيز الموجودة في الصخور القريبة من السطح، وهي معطاة في الملحق ب-1.

(**) يحتوي الجدول 8.18 على لائحة أكثر اكتمالاً للعناصر الثانوية في كل التربة.

في كثير من الأحيان، لا تكون بيانات التركيب الكيميائي مفيدة لأنها لا تُري إنْ كان العنصر مكوِّناً للشبكة المعدنية أو مقترناً بظاهرة الامتزاز السطحي. في الحالة الأولى، وخاصة فيما يخص معدنيات السليكا، تكون هذه العناصر صعبة الانحلال في الماء إلا على مدى أحقاب جيولوجية، ولذا لا تؤدي دوراً هاماً في نمو النباتات أو فيما يخص معظم السيرورات البيئية. أما العناصر التي تحتل مواقع مبادلة أيونات على جسَيْمات التربة، أو التي خضعت لامتزاز ضعيف، فهي متوفرة للتفاعلات الكيميائية والبيئية على نحو أكبر. وفي الواقع، الكلمتان "متوفِّر" و"قابل للاستخلاص" واسعتا الاستعمال لدى علماء الأرض، وثمة تعاريف عملياتية وإجراءات تحليلية لتحديد العناصر الموجودة بصيغة متوفرة للتفاعل. وسوف نتحرَّى ذلك لاحقا.

تمثِّل المادة العضوية مكوِّناً صغيراً نسبياً (من حيث الكتلة) لمعظم أنواع التربة، لكنها تؤدي دوراً رئيسياً يتجاوز نسبتها المحدودة. وتمتزج المادة العضوية على نحو وثيق مع التربة المعدنية، وتتحد معها كيميائياً في بعض الحالات. ومع أن ثمة استثناءات، فقد لوحظ ميل عام نحو تناقص نسبة المادة العضوية مع ازدياد العمق عادة. يتضمن الجدول 3.18 قيماً تخص نسبة المادة العضوية في أنواع مختلفة من التربة القريبة من السطح. وتعطي الطرائق التحليلية عادة نسب مقادير الكربون العضوي في التربة، لكن بناء على فرضية تلقى قبولاً واسعاً وتنص على أن الكربون يمثِّل نحو 60% من المادة العضوية، يُستعمل عامل يساوي 1.7 لتحويل نسب الكربون العضوي إلى مادة عضوية.

الجدول 3.18 مجالات نسب المادة العضوية في معظم أنواع التربة

نوع التربة	نسبة المادة العضوية (%)
تربة زراعية في مناطق معتدلة	5−1
تربة زراعية في مناطق مدارية	2−0.1
تربة غابة (الطبقة السطحية)	10 <
تربة خُثِّية	20 <

وتُصنَّف مادة التربة العضوية عموماً في صنفين هما المادة الدُّبالية والمادة غير الدُّبالية. عندما درسنا بعض خصائص المادة الدُّبالية في الفصل الثاني عشر، أشرنا إلى

أن هذه المادة تأتي إما من مصادر مائية أو من مصادر على اليابسة، وأن ثمة بعض الفوارق العامة بين النوعين. وتأتي مادة اليابسة الدُّبالية من بقايا النباتات في المقام الأول، أي الأوراق والأغصان المتساقطة من الأشجار في الغابات، والأعشاب الميتة والأعلاف بعد موسم جاف، وبقايا المحاصيل بعد جنيها التي ربما تُطمر بالحراثة في طبقة التربة السطحية. وتكون المادة المتفكِّكة جزئياً والمُعاد تركيبها مستقرة نسبياً، وهي تُسهم في تكوين بنية جيدة للتربة وفي مقدرتها على مبادلة الأيونات الموجبة.

وتتألف مادة التربة العضوية غير الدُّبالية من كثير من المركَّبات منها السكريات المتعددة المعقَّدة، والسلُّلوز ونصف السلُّلوز والبكتين (pectin). وهي تتضمن أيضاً جزيئات كربوهدرات أصغر تتحرَّر أثناء تفكُّك تلك البوليمرات العضوية. ونظراً إلى أن السكريات الأحادية سهلة الانحلال وتمثِّل مصدراً غذائياً مفضلاً للكائنات النباتية والحيوانية المكروية، فإن تركيزها في التربة ليس عالياً. أما السكريات المتعددة ذات الكتلة المولية الكبيرة، فهي مستقرة. وعلى غرار جزيئات المادة الدُّبالية الكبيرة، تعمل تلك السكريات لواصق لجسَيْمات التربة المنفصلة ضامَّة إياها معاً. والبروتينات والحموض الأمينية هي أيضاً مصدر غذائي ممتاز لمتعضيات التربة المكروية، وهي تتوفَّر بمقادير ضئيلة في التربة يمكن قياسها في أي وقت. أما الشحوم فهي ثانوية، لكنها مقاومة للتفكُّك نسبياً وتعيش طويلاً في التربة.

أما ما هو أكثر مقاومة للتفكُّك بكثير فهي الخَشَبينات (lignins)، وهي بوليمرات فينولية مسؤولة عن صلابة أجزاء النبات، وهي مكوِّن رئيسي من مكوِّنات الخشب. والتانِّينات (tannins) هي فينولات متعددة موجودة في النباتات وتقاوم في بعض الحالات التفكُّك بشدة. لذا فإن الخَشَبينات والتانِّينات، وعلى غرار المادة الدُّبالية، يمكن أن تمثِّل جزءاً ملحوظاً من مادة التربة العضوية، وخاصة في الغابات.

ومع مرور الزمن، يندمج بعض المادة غير الدُّبالية في المادة الدُّبالية، وبذلك يكون وجود المادة غير الدُّبالية مؤقتاً.

العناصر المتوفِّرة (Available elements)

وفقاً لما أشرنا إليه، العنصر المتوفِّر هو مقداره الموجود في التربة والذي يمكن أن يُشارك في تفاعلاتها الكيميائية والحيوية. والعبارتان "عنصر متوفِّر" و"عنصر قابل للاستخلاص" تحملان نفس المدلول إلى حد ما من حيث المشاركة في التفاعلات. يجري

قياس العناصر القابلة للاستخلاص بهز عيّنة من التربة في محلول مائي يحتوي على كيماويات تُختار لتحل محل جزء العنصر الذي يُفترض أنه متوفِّر بسهولة لاستهلاكه من قبل النباتات. وتبعاً لطبيعة التربة والظروف البيئية، اقتُرح كثير من المُستخلِصات (extractants) والطرائق اللازمة للاستخلاص. ويقوم معظم تلك الطرائق على مبدأ العمل الجماعي التضافري بغية إبعاد الأيونات الموجبة من مواقع المبادلة (على غرار ما يحصل حين استعمال خلاّت الأمونيوم بتركيز يساوي $1\,mol\,L^{-1}$ للاستخلاص)، ويتضمن بعضها الآخر عوامل مَخلَبة تلتقط العنصر المشلول وتساعد على انحلاله في الماء (على غرار الاستخلاص بمحلول خماسي خلاّت ثلاثي أمين ثنائي الإثلين diethylenetriaminepentaacetate DTPA). ويمكن لاستعمال عوامل التعقيد أن يؤدي أيضاً إلى حل جزء أكبر من المعادن الانتقالية في الماء (الجدول 4.18).

الجدول 4.18 النسبة المئوية للمعدن الكلي المُستخلَص من التربة باستعمال المُستخلِصَين الواردين في الجدول(*)

المستخلِص	النسبة المئوية المستخلَصة من التربة				
	Co	Ni	Cu	Pb	Cr
NH_4Oac (pH 7)	0.3	0.86	1.1	0.51	0.37
DTPA	1.3	2.7	5.0	8.7	0.11

(*) S. E. McLeod and G. W. van Loon, "A Study of Elemental Contamination in Orchard Park Kingston, Ontario," *Ontario Geography*, vol. 17 (1981), pp. 91-104.

المقدرة على مبادلة الأيونات الموجبة (Cation exchange capacity)

بيّنا في الفصل الرابع عشر أن مكوّنات الرواسب والتربة تتصف بالمقدرة على الامتزاز الكهرساكن لأيونات موجبة على سطوحها. وتُعدُّ المعدنيات الصلصالية والمادة العضوية ذات أهمية خاصة من هذه الناحية. إن المقدرة على مبادلة الأيونات الموجبة CEC هي تعبير كمي عن المقدرة على التأثير المتبادل بين الأيونات الموجبة في التربة والمواد الأخرى، وهي واحدة من أكثر خواص التربة التي يجري قياسها شيوعاً. يبيِّن

المثال 2.18 حساباً للمقدرة على مبادلة الأيونات الموجبة. وتُستعمل في المثال واحدة[2] من الطرائق الكثيرة الشائعة لتحديد المقدرة على مبادلة الأيونات الموجبة، ويتضمن استخلاصاً بكلور الأمونيوم المائي عند تركيز يساوي $1\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ وقيمة لـــ pH تساوي 4.5.

المثال 2.18 **مقدرة التربة على مبادلة الأيونات الموجبة**

افترض أن محلولاً لكلور الأمونيوم حجمه 100 mL استُعمل لإزاحة أيونات المبادلة الموجبة من عينة من التربة كتلتها تساوي 1.0 غرام. بعد الترشيح، حُدِّدت تراكيز الكالسيوم والمغنيزيوم والبوتاسيوم والصوديوم المنحلة بمطيافية الامتصاص الذري atomic absorption spectroscopy، وحُدِّدت أيونات الهدروجين بالمعايرة. وكانت تراكيز الأيونات الموجبة الرئيسية التي وُجِدت في محلول الاستخلاص كما يلي:

Ca	$30.3\,\mathrm{\mu g\,mL^{-1}}$
Mg	$3.2\,\mathrm{\mu g\,mL^{-1}}$
K	$2.2\,\mathrm{\mu g\,mL^{-1}}$
Na	لم يُكشف
H_3O^+	$2.60\,\mathrm{mg\,mL^{-1}}$

لتحديد المقدرة على مبادلة الأيونات الموجبة، من الضروري حساب الشحنة الموجبة الكلية المقترنة بهذه الأيونات. في معظم الحالات، لا توجد أيونات موجبة أخرى بمقادير ملحوظة، وقد كانت جميع أيونات المحلول الموجبة موجودة أصلاً في مواقع مبادلة، ولذا يجب أن تكون شحنتها الموجبة مساوية لعدد المواقع السالبة في 1 غرام من التربة.

فيما يخص الكالسيوم، تتحدَّد الشحنة الموجبة المقترنة بموقع المبادلة وفقاً لما يلي. يساوي "تركيز" الشحنة الموجبة الناجم عن هذا الأيون الموجب الثنائي التكافؤ ما يلي:

$$2\times 30.3\,\mathrm{\mu g\,Ca\,mL^{-1}}/40.1\,\mathrm{g\,mol^{-1}\,Ca} = 1.15\,\mathrm{\mu mol\,mL^{-1}}$$

---

[2] H. Nommick, "Ammonium Chloride-imidazole Extraction Procedure for Determining Titratable Acidity, Exchangeable Base Cations and Cation Exchange Capacity in Soils," *Soil Science*, vol. 118 (1974), p. 254.

ويُضرب هذا التركيز بـــ 100 mL لتحديد الشحنة الموجبة الكلية الناجمة عن الكالسيوم القابل للمبادلة الذي استُخلص من 1 غرام من التربة. ويُعبَّر عن النتيجة النهائية، عُرفاً، بالسنتيمول ($cmol=10^{-2}$ mol) من الشحنة الموجبة للكيلو غرام من التربة ($cmol\,(+)\,kg^{-1}$):

$$1.51\,\mu mol(+)\,mL^{-1}\times 100\,mL\times\frac{1000\,g}{kg\,soil}\times\frac{10^{-4}\,cmol}{\mu mol}$$
$$=1.51\,cmol(+)\,kg^{-1}\,soil$$

لاحظ أن القيمة العددية لهذه الواحدة القياسية $cmol(+)\,kg^{-1}$ تساوي نفس القيمة العددية للواحدة الشائعة الاستعمال $meq\,(100\,g)^{-1}$.

ويمكن إجراء حساب مشابه للعناصر الأخرى التي استُخلِصت من موقع المبادلة، والقيم الناتجة هي: $2.6\,cmol(+)\,kg^{-1}\,soil$ للمغنيزيوم، و $0.6\,cmol(+)\,kg^{-1}\,soil$ للبوتاسيوم.

وتُحسب الشحنة الخاصة بـــ H_3O^+ في 1 غرام من التربة بضرب تركيز أيونات الهدرونيوم (المقدَّر بـــ $mol\,L^{-1}$) بحجم المحلول الذي يساوي 0.100 L. وتُحوَّل النتيجة إلى $cmol(+)\,kg^{-1}$ وفق ما يلي:

$$\frac{2.6\times 10^{-3}\,mol\,L^{-1}}{1.00\,g\,soil}\times 0.100\,L\times\frac{1000\,g}{kg}\times\frac{10^{2}\,cmol}{mol}$$
$$=26.0\,cmol(+)\,kg^{-1}\,soil$$

وتساوي المقدرة على مبادلة الأيونات الموجبة CEC مجموع القيم الخاصة بالأيونات المختلفة:

$$CEC=(15.1+2.6+0.6+26.0)\,cmol(+)\,kg^{-1}$$
$$=44.3\,cmol(+)\,kg^{-1}$$

يعتمد جنس الأيونات الموجبة الفعلية التي تحتل مواقع المبادلة على طبيعة جسَيْمات التربة وعلى الظروف البيئية الأخرى. لكن عنصري الأرض القلويين ومعدنَيْ

القلي المستعملة في المثال هي أهم أربعة أيونات معدنية موجبة تقريباً تشارك في المبادلة، والترتيب الكمي لأهمياتها هو $Na < K < Mg < Ca$.

لا تُسهم الأيونات الموجبة الأخرى في قيمة CEC إسهاماً ملحوظاً إلا في حالات خاصة. أما إسهامات أيون الهدرونيوم فهي متغيرة. ففي الظروف الحمضية، أكانت طبيعية أم من صنع البشر، يمكن لأيونات الهدرونيوم أن تحتل نسبة كبيرة من مواقع مبادلة الأيونات الموجبة. أما في حالة التربة المعتدلة أو القلوية، فيكون إسهامه مهملاً. لكنْ حيثما احتلت أيونات الهدرونيوم جزءاً كبيراً من مواقع المبادلة، اختفت المقدرة على توفير الغذاء. يُضاف إلى ذلك أن هذه التربة تتصف بمقدرة منخفضة على تعديل الحموضة الإضافية. ثمة معيار لنسبة المعادن (مقارنة بأيونات الهدرونيوم) الموجودة في مواقع المبادلة هو التشبع القاعديbase saturation BS الذي يُعرَّف بـــ:

$$BS = \frac{\#Ca + \#Mg + \#K + \#Na}{\#_t} \times 100\%$$

$\#X$ هو عدد المواقع التي تحتلها أيونات X، و $\#_t$ هو العدد الكلي لمواقع المبادلة. تُعتبر قيمة التشبع القاعدي الكبيرة سمة مرغوباً فيها عادة. أما التربة التي تتصف بقيمة صغيرة لـــ CEC و/أو قيمة صغيرة للتشبُّع القاعدي، فهي معرضة جداً للتحميض سواء بالإضافات الطبيعية أو الناجمة عن الأنشطة البشرية.

المثال 3.18 **التشبُّع القاعدي لمواقع مبادلة الأيونات الموجبة**

باستعمال بيانات المثال 2.18، يساوي التشبُّع القاعدي بقسمة مجموع تراكيز الـــ Ca^{2+} و Mg^{2+} و K^+ في مواقع المبادلة في التربة (القيمة الخاصة بـــ H_3O^+ ليست مشمولة) على الـــ CEC وضرب الناتج بـــ 100%:

$$bs = \frac{15.1 + 2.6 + 0.6}{44.3} \times 100\%$$

$$= 41\%$$

لقد رُصد طيف واسع من قيم المقدرة على مبادلة الأيونات الموجبة لأنواع التربة المختلفة. تتصف التربة الرملية الفقيرة بالمادة العضوية بقيم صغيرة لـ CEC تقل غالبا عن $5\,\text{cmol}(+)\,\text{kg}^{-1}$، في حين أن قيمة CEC في التربة الغنية بصلصالات معينة و/أو مادة عضوية يمكن أن تزيد على $100\,\text{cmol}(+)\,\text{kg}^{-1}$. إن العاملين المحدِّدين لقيمة CEC هما طبيعة ونسبة المعدنيات الصلصالية ونسبة ودرجة تفكُّك المادة العضوية في التربة. وهذا جلي في الجدول 6.14 الذي يُري قيماً لـ CEC تخص المكوِّنات الإفرادية للتربة والرواسب. ويتضمن الجدول 5.18 بعض القيم الشائعة لمقدرة التربة الكاملة على مبادلة الأيونات الموجبة.

الجدول 5.18 قيم CEC مقدَّرة بـ $\text{cmol}(+)\text{kg}^{-1}$ لأنواع مختلفة من تربة سطحية

نوع التربة السطحية ومكانها	$\text{CEC}(\text{cmol}(+)\text{kg}^{-1})$
تربة رملية خصبة من كِنتفيل (كندا)	10
خُثّ من سانت كوينتين (كيوبك، كندا)	155
صلصال خصب من دارلينغتون (مانيتوبا، كندا)	50
رمل من بحيرة بيكَر (كندا)	18
رمل من سَسَّفراس (نيوجرسي، الولايات المتحدة)	2
صلصال خصب من ليبًا (لوزون، الفلبين)	36
طمي خصب من نابها (البنجاب، الهند)	9.8
صلصال الجزيرة (السودان)	52

أخيراً، من الضروري الانتباه إلى أن ثمة منشورات كثيرة عن طرائق تحديد قيمة CEC وعن مزاياها. ويجب عدم الركون إلى أي دراسة تفسِّر وتقارن قيم CEC من دون الاطلاع على بعض تلك المنشورات.

أنواع من التربة ذات شحنة متغيِّرة (Soils of variable charge)

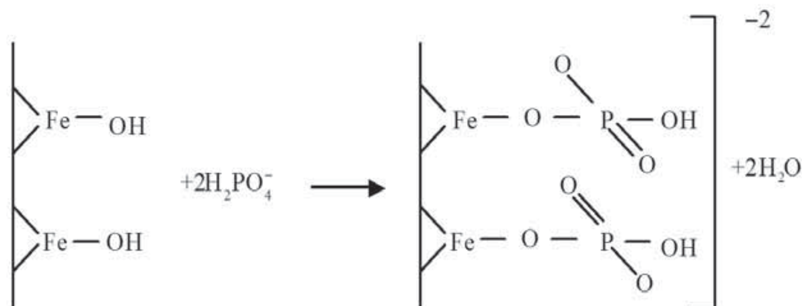
ينطوي ما قدَّمناه في المقطع السابق على أن قيمة CEC (أو الشحنة السطحية) ثابتة لتربة معينة. وهذا صحيحٌ في بعض الحالات، خاصة حالة تربة المناطق المعتدلة التي تغلب عليها معدنيات صلصالية من قبيل المونتموريلِّنيت. فمعظم شحنات تلك

الصلصالات ثابتة، أي إن الشحنة مستقلة عن البيئة التي يوجد فيها الصلصال. أما تربة المناطق المدارية، فغالباً ما تحتوي على معدنيات أخرى في مجال المقاسات الصلصالية، وخاصة أكاسيد الحديد والألمنيوم المائية التي تتميَّز بشحنة سطحية متغيرة تعتمد على قيمة عامل الحموضة pH. وقد ناقشنا في الفصل الرابع عشر أساس ظاهرة الشحنة المتغيرة تلك.

تعتمد المقدرة على مبادلة الأيونات الموجبة، في التربة المتغيرة الشحنة، على قيمة عامل حموضة البيئة المحيطة. فعندما تكون قيمة pH الوسط المحيط أقل من pH_0 الخاصة بمكوِّن التربة، تكون المادة غنية بالبروتونات، وهذا يجعل شحنتها السطحية الصافية موجبة. بذلك ينشأ في التربة مقدار معين من المقدرة على مبادلة الأيونات السالبة. وعندما تكون قيمة pH أكبر من pH_0، تصبح الشحنة السطحية الصافية للمادة سالبة وتُسهم في مقدرة التربة على مبادلة الأيونات الموجبة. وثمة مضامين هامة كثيرة لهذا المفعول. فهو يعني أن العوامل الطبيعية وتلك التي من صنع البشر (على سبيل المثال، المطر الحمضي أو نترتة أيون الأمونيوم، وكلاهما يزيد من حموضة بيئة التربة) تستطيع تغيير خواص المبادلة في التربة المتغيرة الشحنة في الحقل. وهو يعني أيضاً أن قياسات المقدرة على المبادلة يجب أن تُجرى ضمن ظروف pH مشابهة لتلك المتأصلة في بيئة التربة. فمثلاً، إذا جرى تحديد الـــ CEC لتربة متغيرة الشحنة وذات عامل حموضة حقلي يساوي 5.6، باستعمال خلاَّت أمونيوم مائية ذات عامل حموضة يساوي 7.0 مُستخلِصاً، نتجت قيمة زائدة للشحنة السطحية السالبة، وهذا ينطوي على إفراط في تقدير قيمة CEC.

ليس عامل الحموضة العامل البيئي الوحيد الذي يؤثِّر في خواص شحنة التربة المتغيرة الشحنة. فوجود أجناس أخرى تُمتز نوعياً (ذات روابط تكافئية) بمعدنيات التربة يمكن أن يغيِّر الشحنة السطحية كثيراً. وأحد أهم أمثلة ذلك هو الفوسفات الذي تحتفظ به التربة الغنية بالحديد والألمنيوم بقوة. إذا أَبعد الفوسفات جزيئات الماء من الأكاسيد المائية، عمل على زيادة شحنة المادة المعدنية السالبة (الشكل 3.18)، وهذا ما يؤدي إلى نشوء مقدرة على مبادلة الشحنات الموجبة فيها فيها، وإلى زيادة قيمة pH_0. لذا يمكن لإضافة الفوسفات أن تكون عملاً زراعياً مفيداً في زيادة المقدرة على مبادلة الأيونات الموجبة في التربة المدارية التي تنجم عن العوامل الجوية الشديدة. إلا أنها قد لا تحقِّق المفعول المتوقَّع

منها المتمثِّل بتوفير المغذِّيات الفوسفورية المتاحة للنبات، لأن هذا الأيون الفوسفوري السالب مرتبط تكافئياً وبتماسك مع التربة وليس من السهل على جذور النبات استخلاصه.



الشكل 3.18: امتزاز نوعي للفوسفات على سطح أكسيد حديد مائي. تزداد الشحنة السالبة وCEC بهذا التفاعل.

يجب أن يكون واضحاً من المقطعين السابقين أن خواص شحنة التربة هي السمات الشديدة الأهمية التي تؤثِّر في سلوكها بوصفها عوامل بيئية. والأجناس الموجبة الموجودة في بيئة التربة/الماء عُرضة إلى الاحتفاظ بها من قبل الشحنات السالبة الموجودة على سطوح كثير من مكوِّنات التربة، في حين أن الأجناس السالبة أكثر ميلاً إلى الحركة، ولذا تَرشَح. لكن ما هو أهم، هو أن الشحنة ليست إلا واحدة من الخواص التي تؤثِّر في الاحتفاظ بالأجناس الموجبة. فوفقاً لما بيَّناه هنا، يمكن لأجناس من قبل الفوسفات تكوين روابط تكافئية مع مكوِّنات معينة للتربة، وهذه التفاعلات مستقلة عن الشحنة السطحية إلى حد بعيد.

عامل حموضة التربة (Soil pH)

يعتمد عامل حموضة التربة على طبيعة وتاريخ التربة. وتتصف التربة الغنية بمعدنيات الكربونات عادة بأنها قلوية إلى حد ما. أما التربة التي تحتوي على كميات كبيرة من المادة الدُّبالية فهي حمضية غالباً، لكن ليس دائماً. تنشأ الحموضة من تفكُّك المادة العضوية الذي تقوم به المتعضيات المكروية، وما يتبعه من تكوين لحموض عضوية

استقلابية، ومن ثاني أكسيد الكربون الذي يتحرر في أثناء تنفسها. وتكون التربة التي تحتوي على حديد وألمنيوم مُمتزَّين حمضية أيضاً نتيجة لحلمهة أيونات الحديد (III) والألمنيوم (III) الموجبة. ويُسهم التسرب المديد لأيونات المعادن الموجبة الرئيسية القابلة للمبادلة، وحلول أيونات الهدرونيوم محلها، في زيادة الحموضة أيضاً. وفي كثير من الأحيان ثمة ترابط إيجابي وثيق، إلى حد ما، بين التشبُّع القاعدي وpH التربة.

يتأثَّر عامل حموضة التربة بتغيُّرات حالة الإرجاع والأكسدة. إذا غُمِرت تربة تحتوي على أكسيد حديد مائي بالماء، أُرجِع أكسيد الحديد (III) وفقاً لنصف التفاعل التالي:



$$Fe(OH)_3(s) + 3H_3O^+(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 6H_2O \qquad (1.18)$$

ويترافق استهلاك أيونات الهدرونيوم في الإرجاع بزيادة في قيمة pH. لذا يمكن للتربة المغمورة بالماء أن تُبدي قيماً لـــ pH أعلى مما تفعله نظيراتها الموجودة في أرض مرتفعة. وفيما يلي الأوصاف التي تُطلق على الحالة الحمضية–القاعدية للتربة:

عامل حموضة أصغر من 4	شديدة الحموضة
5–4	متوسطة الحموضة
6–5	قليلة الحموضة
8–6	معتدلة
9–8	قليلة القلوية
10–9	متوسطة القلوية
أكبر من 10	شديدة القلوية

النقطة الرئيسية 3.18 تتحدَّد الطبيعة الكيميائية للتربة بنسب المواد المعدنية والعضوية التي تتألف منها. وتتصف الخواص السطحية للتربة بأهمية خاصة لأنها تؤدي دوراً رئيسياً في تحديد أنواع التأثيرات المتبادلة مع الماء الذي يتخللها، من حيث الاحتفاظ بالأجناس الأخرى أو إطلاقها.

3.18 هيئات التربة (سيماؤها) (Soil profiles)

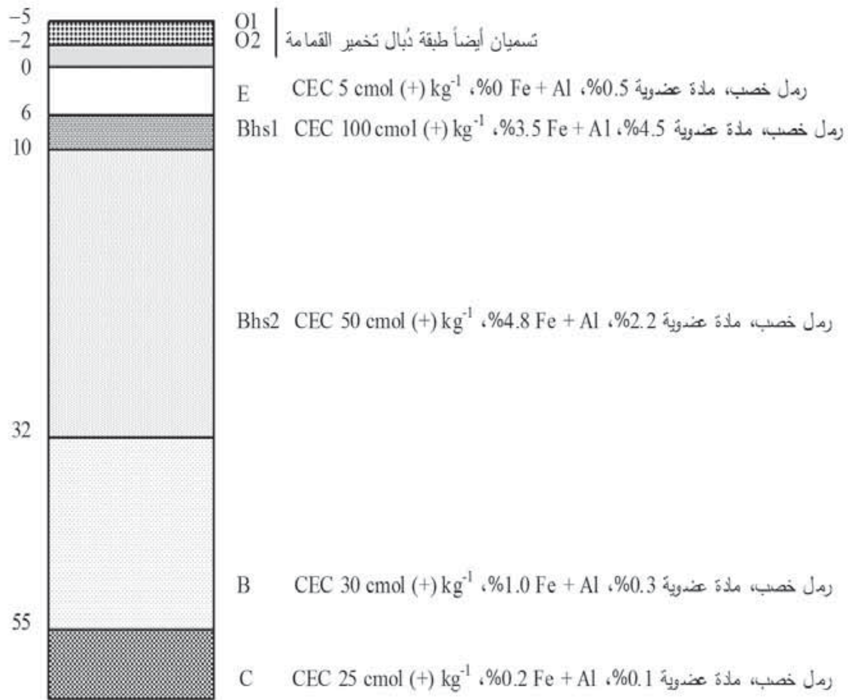
لم تأخذ أوصاف خواص التربة الفيزيائية والكيميائية المعطاة في المقاطع السابقة في الحسبان حقيقة أن التربة في الحقل ليست كتلة جاسئة ذات تركيب ثابت. إن ما يُميِّز التربة الحقيقة هي التغيُّرات المكانية الكبيرة في خواصها، أفقياً وشاقولياً. فحينما تُمسح منطقة واسعة من الأرض، نجد تغيُّرات واضحة في سطحها منها اختلافات في الشكل ولون التربة وأنماط الاستعمال. وتوجد أيضاً اختلافات هامة، وإنْ كانت أقل وضوحاً، في خواص التربة على نطاق المساحات الصغيرة، إضافة إلى تغيُّرات هامة في الخواص الكيميائية والفيزيائية مع تغيُّر العمق.

وعندما تُحفر حفرة كبيرة في الأرض بعمق 1 متر أو أكثر، تظهر عادة سلسلة طبقات أفقية ذات ألوان وبنيانات مختلفة. تُسمى جملة طبقات التربة هذه هيئة التربة (soil profile). وثمة العديد من طرائق التصنيف التي تقوم على وصف هيئات التربة والتي يمكن أن تتضمن افتراضات عن سيرورات تكوينها. وإحدى طرائق التصنيف الواسعة القبول هي الطريقة المسماة بمنظومة مسح التربة الشاملة (Comprehensive Soil Survey system) التي طوَّرتها مجموعة مسح التربة لدى وزارة الزراعة الأمريكية. وخلافاً لمعظم منظومات التصنيف، تقوم هذه المنظومة كلياً على خواص التربة المرصودة في الحقل. ولا يوجد فيها سوى القليل من الافتراضات عن السيرورات التي أدت إلى تلك الخواص. وقد اعتُمدت تلك المنظومة على نطاق واسع، إلا أن اعتمادها لا يستبعد استعمال مصطلحات عامة بسيطة موجودة في طرائق تصنيف أخرى. ليس بمقدورنا الإسهاب أكثر من ذلك في هذا الموضوع الهام والواسع هنا.

إلا أنه من المفيد الإشارة إلى بعض المصطلحات المعتَمدة على نطاق واسع (لكن غير شامل) في وصف سمات معينة لهيئات التربة. ولتحقيق ذلك سوف نعرض ثلاثة أمثلة شائعة لحالات بيئية شديدة الاختلاف. وسوف نصِف السمات الهامة ونقدِّم مصطلحات أساسية ونشير إلى الخواص البيئية لتلك الهيئات.

سبودوسول الهضبة الكندية (Canadian Shield Spodosol)

يدور المثال الأول حول سبودوسول الهضبة الكندية. تُميِّز التربة السبودوسولية المناطق الرطبة المعتدلة التي تغطيها الغابات عادة. وقد تكوَّنت فوق مادة حمضية نسبياً وتتميز عادة بأنها ذات بنيان خشن. ويُري الشكل 4.18 هيئة لتربة في منطقة غابة بوريل في مونتمورنسي، بكيوبيك بوسط كندا[3].



الشكل 4.18: هيئة تربة مونتمورنسي. أعماق الطبقات بالسنتيمتر معطاة في يسار الشكل، والعمق 0 يمثِّل سطح أرض الغابة.

[3] C. F. Bentley, ed., *Photographs and Descriptions of Some Canadian Soils* (Edmonton: University of Alberta, 1979).

تقع الطبقات العضوية فوق التربة المعدنية[4]، ومن أمثلتها الطبقتان O1 وO2 المبيَّنتان في الشكل. تحتوي الطبقة الأولى على قمامة غير متحلِّلة من أوراق أشجار الغابة وأغصانها المتساقطة، في حين أن الطبقة الثانية تتألف من نفس المادة لكنْ بصيغة دُبالية جزئية أو كاملة جعلت السمات الشكلية للمادة الأصلية غير قابلة للتمييز.

تُحرِّر سيرورات تفكيك المادة العضوية حموضاً عضوية وتولِّد ثاني أكسيد الكربون مُسهمة بذلك في زيادة حموضة التربة. وتكون قيمة pH في هذه الحالة في الفئة الشديدة الحموضة، وهذا ناجم عن سيرورات طبيعية كليا. وتصبح الأمطار، حتى المعتدلة الحموضة منها، حامضة في أثناء تغلغلها عبر مادة التربة الخشنة. وبانتقال ماء المطر نحو الأسفل إلى طبقة التربة المعدنية العليا، أي إلى الطبقة A، يُسرِّب معه بسهولة مكوِّنات قابلة للانحلال فيه. وتزداد قابلية الحديد والألمنيوم للانحلال ازدياداً كبيراً بسبب حموضة ماء المسامات، في حين أن قابلية السليكون للانحلال لا تتأثَّر بـــ pH المنطقة الحمضية. لذا ينضب الحديد والألمنيوم والعناصر الأخرى القابلة للانحلال من طبقة التربة المعدنية العليا، ويبقى فيها معظم السليكا. وهذا المفعول واضح في الحقل ويتجلى في الطبقة المعدنية العليا ذات اللون الرمادي المتباين مع الألوان العديدة للتربة العضوية الموجودة فوق التربة المعدنية. وينجم اللون البني المُحمَر الغامق، للتربة المعدنية التي هي أعمق، إلى حد بعيد عن أكاسيد الحديد وفقاً لما سوف نبيِّنه لاحقاً. وتسمى الطبقات، حيث السيرورة الوحيدة هي الرشح، الطبقات الركامية (eluvial)، وتمثِّلها في الشكل الطبقة E. لاحظ أن قيمة pH في الطبقة E من هذا السبودوسول ما زالت منخفضة مع أنها أعلى إلى حد ما من تلك التي في الطبقتين العضويتين اللتين فوقها.

وتقع تحت الطبقة E طبقة رسوبية (depositional layer) تسمى بالطبقة B. يترسب في هذه الطبقة جزء من المركَّبات التي يحملها المحلول الوارد من الأعلى لأسباب مختلفة، منها ارتفاع قيم pH وانخفاض أنشطة المتعضيات المكروية والامتزاز. ويترسب

---

[4] إن تسميات الطبقات موضوع معقد وخلافي ولا يمكننا الاهتمام به هنا. وفيما يخص التسميات القليلة المستعملة في هذا الكتاب لأنواع التربة، سوف نعتمد منظومة تسمية التربة الأمريكية:
(Soil Survey Staff, *Keys to Soil Taxonomy*, *AID, USDA, SCS*, SMS Technical Monograph; no. 19, 5th ed. (Blacksburg, VA: Pocahontas Press, 1992)).

الحديد والألمنيوم في السبودوسول على شكل أكاسيد مائية في الطبقة B إلى جانب مادة عضوية. وتُعطي هذه المركَّبات مجتمعة هذا الجزء من الهيئة لوناً بنِّياً أو بنِّياً محمراً غامقاً مميِّزاً متبايناً مع لون الطبقة العلوية الفاتح. وفيما يخص التربة المذكورة هنا، تسمى الطبقة بـــ Bhs، وتدل h هنا على المادة الدُّبالية، وs على تراكم أكسيد ونصف[5] الحديد والألمنيوم في هذه المنطقة. وتستمر الطبقة B تحت الطبقة Bhs، لكن تأثير سيرورات الترسيب فيها أقل كثيراً.

والطبقة C هي طبقة ليست متغيِّرة نسبياً، وهي تغطي القاعدة الصخرية وتنتهي متدرجة عندها.

وبالمعنى العام، توجد تربة السبودوسول عادة في المناطق المعتدلة المحرَّجة وتتميَّز بطبقة عضوية تغطي تربة معدنية نضب من سطحها الحديد والألمنيوم والمادة العضوية، وترسبت هذه المكوِّنات في الطبقات السفلية. وتقع قيمة pH هذه التربة في المجال الحامض والحامض جداً، وتزداد قليلاً مع زيادة العمق.

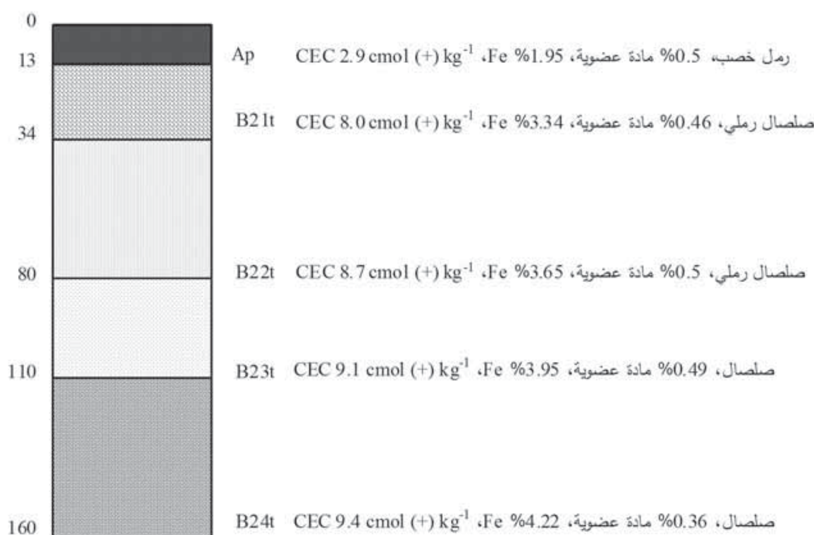
تربة ألفيسول المدارية (A tropical Alfisol)

أتى مثال هيئة التربة الثاني من جنوب الهند[6]، وهو يمثِّل الفئة العامة للتربة المسماة ألفيسول (alfisols). توجد هذه التربة في تياماغوندالو بالقرب من بانغالور في ولاية كارناتاكا، وهي تمثِّل كثيراً من أنواع التربة الحمراء في هضبة جنوب دِكَّا. وقد تكوَّنت أنواع التربة هذه فوق صخور نايس (gneiss) تعرضت إلى مفاعيل العوامل الجوية، وهي عميقة وصلصالية وقليلة إلى متوسطة الحموضة. ويُزرع فيها بكثافة نبات الدُّخن (millet) والبقوليات والأرز. أما هيئتها فهي مبيَّنة في الشكل 5.18.

---

[5] sesquioxide. تعني البادئة sesqui مرة ونصف، وتشير هنا إلى وجود 1.5 من الأكسجين في كل من أكسيدي الحديد (III) والألمنيوم (III).

[6] R.S. Murthy [et al.], eds., *Benchmark Soils of India: Morphology, Characteristics, and Classification for Resource Management* (Nagpur: National Bureau of Soil Survey and Land Use Planning, ICAR, 1982).



الشكل 5.18: هيئة تربة تياماغوندالو. عمق الطبقات مبيَّن في يسار الشكل مقدَّراً بالسنتيمتر.

تتصف الطبقة السطحية هنا بأنها رمل خصب ذو قيمة لـ pH تساوي نحو 6.8 ومحتوى من مادة عضوية يقل عن 1%. وفي بيئة جنوب الهند المدارية، ليست الأجناس الركامية حديداً أو ألمنيوماً (وهما غير قابلين للانحلال من حيث الجوهر عند قيم pH المعتدلة) على غرار السبودوسول، بل سليكون شديد الانحلال ضمن مجال pH المعتدل. ونتيجة لذلك، وعلى مدى مدة طويلة، تنتُج عن الركاميات تربة فقيرة بالسليكا حتى عمق كبير وتحتوي على نسب عالية نسبياً من أكاسيد الحديد والألمنيوم، إضافة إلى صلصال الكاولينايت المعدني. وتُعد نسبة المادة العضوية الصغيرة مميِّزة للتربة في المناطق المدارية الجافة لأن بقايا المحاصيل الزراعية السنوية القليلة تتأكسد بسهولة في الظروف الجافة الحارة. وتسمى الطبقة السطحية بـ Ap حيث تشير p إلى تربة طبقة محروثة حصلت فيها تغيُّرات بأنشطة بشرية، خاصة الحراثة.

وتوجد تحت الطبقة Ap سلسلة من طبقات تراكمية تسمى B21t وB22t وB23t وB24t. وتُقسم الطبقات B إلى الطبقات B1 وB2 وB3، وتشير B1 إلى الانتقال من مادة A إلى مادة B كلياً، وتشير B2 إلى طبقة B حقيقية، وتشير B3 إلى تربة انتقالية إلى تلك التي في الطبقة C. وفي الهيئة الحالية، تقع جميع تربة هذه الطبقة

في الصنف B2. ويشير الرقمان الاثنان في هذه المنظومة إلى الفوارق الشكلية ضمن الطبقة B التي شوهدت في الحقل أو بالفحوص المخبرية. ويشير الحرف t إلى أن المادة المنقولة التي تراكمت هي صلصال سليكا معدني، وهو الكاولينايت في هذه الحالة.

لذا تحتوي تربة تياماغوندالو على طبقة حراثة مكوَّنة من مادة خشنة تقع تحتها سلسلة من طبقات تتراكم فيها معدنيات صلصالية. أما الهيئة برمّتها فهي غنية بأكاسيد الحديد والألمنيوم والكاولينايت.

تربة الفِرتيسول شبه المداري (A subtropical Vertisol)

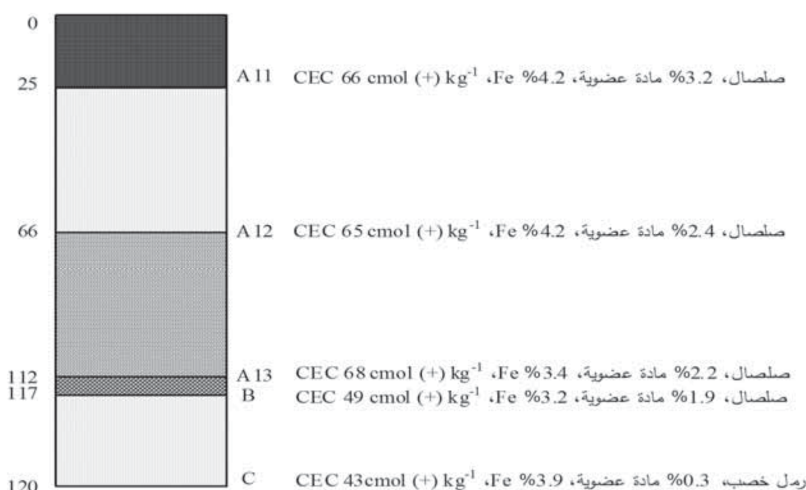
المثال الثالث للتربة هو الفِرتيسول الموجود في هضبة ترانتسفال في جنوب أفريقيا. وهذه منطقة شبه مدارية تتميَّز بصيف حار وشتاء جاف معتدل. ويبلغ هطل الأمطار الكلية فيها نحو 600–800 ميلِّيمتر في السنة. أما تضاريسها فهي عموماً مستوية أو على شكل سلسلة من التلال المتموِّجة، وتتألف مزروعاتها في المقام الرئيسي من الأعشاب وعدة أنواع من الأشجار (منها الزعرور) والشجيرات. وتتمحور الزراعة فيها حول الذرة وعبّاد الشمس والأعلاف في الأرض البعلية، والقمح والتبغ في الأرض المروية.

تكوَّنت هذه التربة على صخور نارية من قبيل النورايت (norite). ويُري الشكل 6.18 تربة[7] هارتبيزبورت في جنوب أفريقيا .

تربة الطبقات A11 وA12 وA13 هي تربة صلصالية سوداء ثقيلة تميِّز فيما بينها فوارق بنيوية دقيقة، إضافة إلى المحتوى الجذري الذي يتناقص من A11 حتى A13. ونظرا إلى أن المعدن الصلصالي المهيمن هو المونتموريلّنيت، تتصف التربة بمقدرة كبيرة على مبادلة الأيونات الموجبة. أما محتوى التربة من المادة العضوية فهو قليل، وهذا ما يجعل إسهامها قليلاً في المقدرة على مبادلة الأيونات الموجبة (لاحظ أن اللون الأسود لهذه التربة ولكثير غيرها في المناطق المدارية وشبه المدارية ناجم عن طبيعة المادة الأصلية، لا عن وجود المادة العضوية). وتؤدي نسبة المونتموريلّنيت الكبيرة إلى حدوث درجة عالية من الانتفاخ والانكماش مع بلل التربة وجفافها. وتوفِّر الشقوق

[7] R. Dudal, *Dark Clay Soils of Tropical and Subtropical Regions* (Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1955).

التي تتكوَّن عند الجفاف مساراً تسلكه المواد السطحية إلى الأجزاء العميقة من الهيئة، مؤدية إلى حصول حراثة طبيعية. ومع أنه يمكن لتربة الفِرتيسول أن تكون غنية كيميائياً، فإنها صعبة الاستعمال بسبب طبيعة الصلصال الذي يجعلها لزجة حين بلِّها، وصلبة جداً في موسم الجفاف. وفي تربة هارتبيزبورت، يوجد بعض كربونات الكالسيوم الحرة على امتداد الهيئة، ويتجلى ذلك في عامل حموضة التربة الذي يقع في مجال القلوية الخفيفة. ولا يتغيَّر نوع الصلصال مع زيادة العمق، أما نسبته فتتناقص مؤدية إلى انخفاض قيم المقدرة على مبادلة الأيونات الموجبة في الطبقتين B وC. ومع ذلك تبقى تلك القيم في المجالين المعتدل والعالي (وهذا شيء مفاجئ).



الشكل 6.18: هيئة تربة هارتبيزبورت. عمق الطبقات مبيَّن في يسار الشكل مقدَّراً بالسنتيمتر.

توضِّح الأمثلة الثلاثة السابقة كيفية استعمال الخواص الفيزيائية والكيميائية لطبقات هيئة التربة بغية تصنيف أنواعها المختلفة. لقد أُجري مسح للتربة في معظم البلدان بغية توفير خرائط بتفاصيل متنوعة. وثمة خريطة عامة للتربة في العالم في المرجع Nyle C. Brady and Ray R. Weil, *The Nature and Properties of Soils*, 12th ed. (Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1999). ويتضمن الجدول 6.18 لائحة بتصنيفات التربة المعتمَدة من قبل وزارة الزراعة الأمريكية، مع ملاحظات على السمات الرئيسية المميِّزة لكل صنف.

الجدول 6.18 أصناف التربة وفقاً لمنظومة تسميات التربة لدى وزارة الزراعة الأمريكية(*)

صنف التربة	الخواص الرئيسية
ألفيسول Alfisol	تربة ذات طبقة سطحية لونها بين الرمادي والبني، وتحتوي على كمية متوسطة إلى كبيرة من الأيونات الموجبة القابلة للمبادلة، وطبقات تحت السطح ذات ركام صلصالي. وهي رطبة عادة، لكنها تجف في المواسم الحارة .
أريديسول Aridisol	تربة معدنية في مناطق جافة. يمكن أن تحتوي على طبقة تتراكم فيها كربونات الكالسيوم والجبس وأملاح أخرى.
إنتيسول Entisol	تربة حديثة من دون تكوين طبقات.
هيستوسول Histosol	تربة عضوية متنوعة. نسبة المادة العضوية فيها أكبر من 30% حتى عمق يزيد على 40 سنتيمتراً.
إنسِبتيسول Inceptisol	تربة ناشئة من تغيير المادة الأصلية. لا توجد أدلة على التراكم فيها، وهي رطبة عادة.
مولِّيسول Mollisol	تربة سوداء تقريباً ذات طبقات سطحية غنية بالدُّبال وبالأيونات الموجبة الثنائية التكافؤ القابلة للمبادلة.
أوكسيسول Oxisol	تربة ناجمة عن مفاعيل شديدة للعوامل الجوية ذات طبقة ركامية غنية بأكاسيد الحديد والألمنيوم المائية.
سبودوسول Spodosol	تربة معدنية ذات طبقة ركامية تقع فوقها طبقة رواسب تراكمت فيها مواد عضوية لا متبلورة وأكاسيد حديد وألمنيوم مائية.
آلتيسول Ultisol	تربة رطبة عادة ذات طبقة من صلصال متراكم وتشبُّع قاعدي منخفض. تتكوَّن في مناطق ذات مناخ حار رطب، تحت الغابات عادة.
فِرتيسول Vertisol	تربة ذات محتوى كبير من الصلصالات المنتفخة وشقوق عريضة عميقة في المواسم الجافة.

(*) Soil Survey Staff, *Keys to Soil Taxonomy*, *AID, USDA, SCS*, SMS, Technical Monograph; no. 19, 5th ed. (Blacksburg, VA: Pocahontas Press, 1992).

النقطة الرئيسية 4.18 تتغيَّر خواص التربة الفيزيائية والكيميائية المختلفة مع تغيُّر العمق، وذلك تبعاً للتركيب الجيولوجي المحلي والتاريخ البيئي. وتوصف تلك السمات المختلفة بما يسمى هيئة التربة.

4.18 قضايا بيئية ذات صلة بالتربة

(Environmental issues associated with soils)

كثير من المشكلات البيئية ذات الصلة بالتربة هي مشكلات فيزيائية إلى حد بعيد. فتأكُّل التربة، نتيجة زراعة محاصيل من قبيل الذرة كل صيف طوال كثير من السنين، هو ظاهرة واسعة الانتشار. وقد قُدِّرت الكمية الوسطية لمفاقيد التربة السطحية في حزام الذرة عبر الوسط الغربي للولايات المتحدة بنحو 25 طن للهكتار كل سنة. ويحصل تأكُّل شديد بدرجات متفاوتة في كثير من الأماكن الأخرى في شتى أنحاء العالم.

ويُعد الماء الكثير جداً، والماء القليل جداً، مشكلة أيضاً من حيث الحفاظ على إنتاجية التربة للغذاء. فشخص واحد من سبعة أشخاص يعيش في منطقة جافة أو شبه جافة، والتصحُّر ينتشر في أجزاء من شمال أفريقيا والشرط الأوسط وشبه القارة الهندية. ومن ناحية أخرى، يُعتبر التشبُّع بالماء نتيجة للري الجائر قضية رئيسية بالقرب من بعض أنهار العالم الكبرى والبحار الداخلية، ومن أمثلتها النيل ودجلة والفرات وأنهار الهند وبحري قزوين وآرال.

المشكلات البيئية ذات الصلة بالبيئة • تسرب الأغذية من التربة • الحموضة • الملوحة والقلوية • التلوُّث بالمعادن

ومع أن مشكلات التأكُّل وعدم توازن وفرة الماء تقوم على أسس فيزيائية على ما يبدو، فإن ثمة جوانب كيميائية لتلك المشكلات أيضاً. يُضاف إلى ذلك أن ثمة قضايا تربة أخرى تقترن بكيمياء التربة بجلاء تام. وسوف نناقش في المقاطع التالية تلك القضايا، ونبيِّن بعض الصلات بين التربة وأقسام بيئة الأرض الأخرى.

ضياع المغذِّيات من التربة بالتسرُّب

(Nutrient loss from soil by leaching)

لقد دفع الاستعمال الكثيف للأراضي إلى تزويدها بمواد عضوية لتعظيم إنتاجيتها من المحاصيل والحراج. لذا يجب الاهتمام بأن كل مادة كيميائية تُضاف إلى التربة تؤدي الغاية منها، وأنها لا تتسرب إلى المياه الجوفية أو تُشطف بعيداً عن التربة. سوف نتحرَّى في الفصل العشرين ببعض التفصيل مصير المبديات الحشرية الحيوية حين رشها على المحاصيل أو التربة. أما هنا فسوف نستقصي باختصار سلوك المغذِّيات اللاعضوية المستعملة في الزراعة، ومنها كبريتات الأمونيوم وفوسفات الكالسيوم.

تؤدي سيالة الماء (أكانت مطراً أو ماء ري) وبنيان التربة وطبيعة الغطاء النباتي دوراً رئيسياً في تحديد مدى تسرب الغذاء من التربة. إلا أن حركة الأجناس الكيميائية نحو الأسفل يمكن أن تُمنع بواسطة الكيمياء الأرضية وذلك بربطها بسطوح جسَيْمات التربة، وحيوياً من خلال تناول النبات لها. لذا تصبح نسبة التسرب أقل، إذا كانت التربة ناعمة وذات سطوح متفاعلة، وحيثما نمت النباتات بكثافة.

وتمثِّل التأثيرات الفيزيائية والكيميائية المتبادلة بين المغذِّيات والتربة محدِّدات رئيسية لتسرُّب تلك المغذِّيات. فأجناس المغذِّيات الكبيرة ذات الأيونات الموجبة، تتضمن أيونات الأمونيوم والبوتاسيوم والكالسيوم والمغنيزيوم، التي تُضاف إلى التربة بصيغة أملاح الأمونيوم وكلور البوتاسيوم وكربونات الكالسيوم (حجر الجير) وكربونات مغنيزيوم الكالسيوم (الدولوميت). وتنزع أيونات الأمونيوم والمعادن الموجبة إلى الاقتران بمعقَّد المبادلة السالب المكوَّن من معدنيات صلصالية ومادة عضوية. لذا تحتفظ التربة ذات المقدرة الكبيرة على مبادلة الأيونات الموجبة بالأيونات الموجبة وتمنع ارتشاحها. وفي نفس الوقت، تكون الأجناس المحتفَظ بها في التربة في حالة توازن مع نظيراتها المنحلة، وبذلك توجد نسبة صغيرة منها على الأقل في الماء الموجود في التربة. لكنْ حينما يكون ثمة تنافس مع تراكيز عالية من أيونات موجبة أخرى (ومنها أيون الهدرونيوم) في محلول التربة، يتحرر مزيد من الأيونات المغذِّية من الأطوار الصلبة التي تتسرَّب بعدئذ.

يمثِّل الأمونيوم حالة خاصة لأنه يتحوّل بالأكسدة إلى نترات بسهولة عند قيم $\mathrm{p}E$ العالية. ونظراً إلى كون النترات أيوناً سالباً، فإنها لا ترتبط بقوة بالجسَيْمات الصلبة في معظم أنواع التربة. لذا تكون متاحة للنبات كي يتناولها. وإذا لم تتناولها النباتات أو المتعضيات المكروية، بقيت منحلة.

وبغية تعظيم إنتاج أنواع مختلفة من الحبوب والمحاصيل العالية الإنتاجية، تُستعمل الأسمدة الآزوتية (النتروجينية) على نطاق واسع. وقد لوحظ أن النبات، على الأرجح، لا يتناول نسبة كبيرة من النترات المضافة أو الناتجة من أسمدة لاعضوية، وأنها تتسرَّب بسهولة من منطقة الجذور إلى المياه الجوفية أحياناً. وثمة تغيُّرات كبيرة في مقادير النترات التي ترشح من التربة، وذلك تبعاً لطبيعة التربة ومقدار الماء ونوع المحصول وأساليب الحراثة ومعدلات وأوقات تزويد التربة بالأسمدة وأنواع تلك الأسمدة. وتُعتبر النترات التي تأتي من مصادر زراعية وتصل إلى المياه السطحية أو الجوفية قضية بيئية على درجة كبيرة من الخطورة. ففي التجمُّعات المائية السطحية يمكنها الإسهام في فرط التغذية، برغم أن الفوسفور هو غالباً المغذي الرئيسي، وفقاً لما رأيناه سابقاً. والنترات سامة أيضاً، خاصة للأطفال الصغار، وقد وُضِعت مقايس لماء الشرب في التشريعات المختلفة (المقطع 1.16).

التلوُّث بالنترات من الزراعة في بريطانيا
(Nitrate pollution from agriculture in the United Kingdom)

اعتُبِر تلوُّث الماء بالنترات مشكلة خطيرة ناجمة عن الزراعة في شتى أنحاء العالم. ونظراً إلى كون النترات مغذِّياً رئيسياً يُنتَج بتكاليف اقتصادية وبيئية كبيرة، فإن انتقالها من بيئة اليابسة إلى البيئة المائية يعني ضياعاً لها وانخفاضاً في توفُّرها للغرض الرئيسي منها المتمثِّل في تحسين نمو المحاصيل. إن الصيغتين الشائعين للنتروجين في الماء وعلى اليابسة هما الأمونيوم والنترات اللتين يمكن للنبات أن يتناولهما. والأمونيوم هو غالباً صيغة النتروجين اللاعضوية الابتدائية التي تذهب إلى منظومات الماء والتربة، لأنه يتكوَّن بمعدَنة النتروجين العضوي في البقايا النباتية والحيوانية، ولأنه يُضاف إلى التربة بصيغة ملح أمونيوم أو أمونيا سائلة أو بولة. وفي المناطق المعتدلة، ثمة حالات تُنشر فيها الأسمدة الحيوانية في الحقول في فصل الشتاء البارد. وحينئذ تكون التفاعلات الكيميائية وأنشطة المتعضيات المكروية بطيئة، ولذا لا تُستهلك مركَّبات الأمونيوم أو تُحوَّل إلى صيغ أخرى بأي طريقة. وحين ذوبان الثلوج في الربيع، يمكن لكميات كبيرة من الأمونيوم أن تسيل وتتغلغل في التربة. وفي بلدان مثل هولندا ودول أوربا وشمال أمريكا، حيث توضع قطعان الحيوانات بأعداد كبيرة ضمن حيز محدود، يمثِّل التخلُّص من روثها في الأرض مشكلة كبيرة، وخاصة في فصل الشتاء.

وفي موسم النمو الدافئ، وفي كل البيئات باستثناء تلك ذات قيمة الـ pE المنخفضة، تحصل النترتة بسرعة، وتكون النترات في تلك الأوقات أكثر أجناس النتروجين وفرة. وحيثما كان ثمة من النترات أكثر مما هو ضروري للمحاصيل النامية، يمكن للفائض أن يسيل بعيداً عن التربة أو يتسرَّب عبرها. لذا من المفيد أن نتحرَّى السمات التي تؤدي إلى وجود كميات كبيرة من النترات في الأنهار والمياه السطحية الأخرى. وتُعتبر حالة بريطانيا مثالاً جيداً لذلك. تُري الخريطة المبيَّنة في الشكل 7.18، الخاصة بالمستويات الوسطى للمياه السطحية في أنكلترا، تدرُّجاً ملحوظاً لتركيز النترات الذي يتزايد متجهاً من الشمال الغربي إلى الجنوب الشرقي. وتوجد أعلى القيم، التي تقع في المجال $5\text{-}9\,\mathrm{mg\,N\,L^{-1}}$ عادة، في مناطق ضمن أنغليا الشرقية وحولها. أما القيم المنخفضة فتوجد في الأنهار الموجودة في مناطق مرتفعة، حيث يؤدي فيها الجريان السريع والأمطار الغزيرة إلى مفعول مخفِّف للتركيز، وحيث تكون الأنشطة الزراعية محدودة. من ناحية أخرى، توجد المستويات العالية في الأراضي المنخفضة الجافة الكثيرة الحراثة.



الشكل 7.18: تدرُّج تراكيز النترات في أنهار إنكلترا وسكوتلاندا. تزداد التراكيز في الاتجاه الجنوبي الشرقي من مستويات تقل عادة عن $1\,\mathrm{mg\,L^{-1}}$ في المرتفعات الشمالية الغربية حتى مستويات تزيد على $5\,\mathrm{mg\,L^{-1}}$ في السهول الجنوبية الشرقية المزدحمة بالزراعة. الشكل مقتبس من:

A. S. Goudie and D. Brunsden, *The Environment of the British Isles: An Atlas* (Oxford: Clarendon Press, 1994).

ويزيد الأمونيوم من إمكان اختناق الأسماك، ويتفاعل ضمن مصادر المياه العمومية مع الكلور مكوّناً مركَّبات الكلورامين، ومقلِّصاً كفاءة الكلور في التطهير. أما أعلى مستوى مقبول للأمونيوم فيساوي $0.5\,mg\,L^{-1}$. من ناحية أخرى، يمكن للنترات، وهي جنس النتروجين الرئيسي في البيئة المائية الغنية بالأكسجين، أن تكون سامة للبشر.

وفي حين أنها تُطرح سريعاً بواسطة كليتي البالغ، فإنها تتراكم في الرضَّع الذين تقل أعمارهم عن ست سنوات، وتُرجَع إلى نتريت فتتحد مع الهيموغلوبين في الدم لتكوين مِتهيموغلوبين (methaemoglobin)، وهو نوع من البروتين غير القادر على حمل الأكسجين. والنتيجة هي ما يُسمى ازرقاق الجسم، وهو نقص في الأكسجين مميت أحياناً. لذا يُعتبر حد النترات الأعلى المسموح به في الماء $50\,mg\,L^{-1}$.

ضياع المغذِّيات بتأكُّل التربة (Nutrient loss by soil erosion)

يختلف السلوك البيئي للفوسفور، وهو مغذِّي النبات الثاني من حيث الأهمية، عن سلوك النتروجين. لقد رأينا في الفصل الرابع عشر أن الفوسفور، الذي يوجد في الماء على شكل طائفة من أجناس الأورتوفوسفات، يرتبط بقوة ونوعياً بمعدنيات معينة في التربة منها أكاسيد الحديد والألمنيوم والصلصالات 1:1. ويمكن للتثبيت أن يكون قوياً إلى حد يجعل الفوسفور المنحل في المياه الجارية على سطح التربة أو المتغلغة فيها مهملاً تقريباً. لكن عندما يحصل التأكُّل يكون ضياع هذا المغذِّي كبيراً.

وفي كثير من الحالات الأخرى، يمكن للتأكُّل أن يكون سبباً رئيسياً لضياع المغذِّيات والكيماويات الأخرى من التربة. فالأجناس المُمتَصزة من قبل جسَيْمات التربة تذهب مع الماء الجاري كي تتحرَّر فيما بعد بصيغ قابلة للانحلال عندما تصل إلى نهر أو بحيرة. يتضمن الجدول 7.18 تراكيز الكالسيوم والفوسفور المرتبطين بالجسَيْمات، مُقاسةً في الماء الجاري فوق تربة غابات متأكِّلة مكوَّنة من ألفيسولات في غرب نيجيريا. يمكن لمقدار المغذيات المحمولة على مواد معلقة في الماء الجاري أن يفوق كثيراً المغذِّي المنحل، وهو يعتمد كثيراً على ميل الأرض.

الجدول 7.18 تراكيز مغذِّيات في الماء وجسَيْمات التربة ضمن ماء جار فوق تربة ألفيسول محرَّجة في غرب نيجيريا[*]

الميل	التركيز ($\mu g\,L^{-1}$)			
	معدن قابل للانحلال		معدن مرتبط بجسَيْم	
	كالسيوم	فوسفور	كالسيوم	فوسفور
1	2.7	0.1	475	3.9
5	2.6	0.1	725	5.5
10	1.6	0.4	790	8.2
15	1.4	0.6	1135	14.7

(*) R. Lal, *Soil Erosion Problems on an Alfisol in Western Nigeria and their Control*, IITA Monograph; no. 1 (Ibadan, Nigeria: International Institute of Tropical Agriculture, 1976).

التفاعلات مع الحموض والقواعد (Reactions with acids and bases)

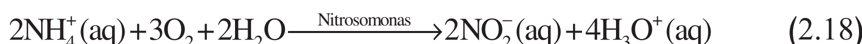
وفقاً لما أشرنا إليه سابقاً، يُعتبر التركيب المعدني العامل الرئيسي المحدِّد لعامل الحموضة pH المتأصل في التربة. وعندما تكون كربونات المعادن موجودة، تقع قيمة عامل حموضة التربة عادة في المجال 7.5–8. من ناحية أخرى، تتصف التربة التي تحتوي على كميات كبيرة من أيونات الألمنيوم (III) والحديد (III) القابلة للمبادلة، أو الغنية بالمادة العضوية، بأنها حمضية إلى حدٍّ ما عموماً. وتتأثَّر قيمة عامل حموضة التربة أيضاً بالمواد الحمضية التي ترد إليها من مصادر متنوعة تقترن بتفاعلات تولِّد الحموض طبيعياً. ويحتوي أحد مصادر الحموض على متعضيات مكروية تُطلِق في أثناء تنفسها ثاني أكسيد الكربون. لذا فإن تنفس المتعضيات المكروية يُغني جو التربة بثاني أكسيد الكربون الذي يؤدي إلى تخفيض قيمة pH في محلولها. وينجم انخفاض آخر في قيمة عامل حموضة التربة عن تكوين حموض عضوية بواسطة المتعضيات الحيوية التي تفكِّك كتلة التربة الحيوية. لكن هذه العوامل تتأثَّر بالمناخ والظروف، والنتيجة النهائية هي وجود مجال لقيم pH الطبيعية الممكنة في أنواع التربة المختلفة.

وثمة أيضاً مصادر متنوعة للحموضة تنجم عن الأنشطة البشرية، إلا أن اثنين منها يبرزان بصفتهما ذوي أهمية خاصة من الناحية الكمية. توفِّر المتساقطات الجوية الحمضية في أماكن مختلفة من العالم كميات كبيرة من أيونات الهدرونيوم للتربة. وقيمة pH الوسطية للمتساقطات السنوية المساوية لـــ 4.2 ليست استثنائية في بعض أجزاء أوروبا الشمالية وشرق أمريكا الشمالية (الشكل 2.5). خُذ منطقة مساحتها 1 هكتار، وكمية الأمطار التي تهطل فيها سنوياً تساوي 1000 mm (أي 1 متر)، والقيمة الوسطى لـــ pH الأمطار تساوي 4.2. حينئذ يُعطى عدد مولات الحمض الكلي المتساقطة على 1 هكتار من التربة بـــ:

$$M_{H_3O^+} = 1\,\text{m} \times 10\,000\,\text{m}^2 \times 1000\,\text{L}\,\text{m}^{-3} \times 10^{-4.2}\,\text{mol}\,\text{L}^{-1} = 630\,\text{mol}$$

أما المصدر الثاني الشائع جداً لزيادة حموضة التربة فهو السماد الذي يحتوي على النتروجين بصيغة مُرجَعة تخضع للنترتة. على سبيل المثال، خُذ حالة يُضاف فيها 200 كيلو غرام من النتروجين إلى الهكتار بصيغة كبريتات أمونيوم صلبة. وهذا يكافئ إضافة $200\,000\,\text{g}/14\,\text{g}\,\text{mol}^{-1}$، أي $14\,000\,\text{mol}$ من النتروجين بصيغة أيونات أمونيوم.

تفاعل النترتة الأولي هو:



$$2NH_4^+(aq) + 3O_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{Nitrosomonas}} 2NO_2^-(aq) + 4H_3O^+(aq) \qquad (2.18)$$

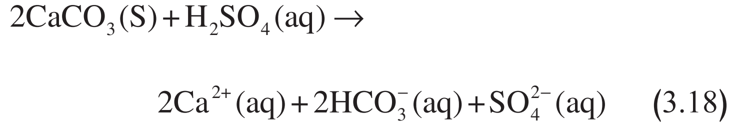
ونظراً إلى كون أمثال التفاعل صحيحة في هذه المعادلة، وبعد اكتمال التفاعل، يكون قد تولَّد 28000 مول من أيونات الهدرونيوم محلياً في التربة فوق المساحة 1 هكتار. ولا تؤدي أكسدة النتريت اللاحقة، التي تعطي نترات، إلى تكوين أي حمض أو أساس آخر. والنتيجة الواضحة التي غالباً ما تُغفَل هي أن استعمال أسمدة النتروجين يمكن أن تُسهم على نحو أكبر في حموضة التربة مما تفعله الأمطار الحامضية.

ثمة كثير من التفاعلات الممكنة لتعديل الحموضة التي تُضاف إلى التربة أو تتكوَّن فيها. والعوامل التي تحدِّد التفاعل الذي يجب اختياره تتضمن طبيعة التربة موضوع الاهتمام، ووجود المزروعات والأيونات السالبة المقترنة بالحموضة المضافة. ويمكن تقسيم أنواع التفاعلات التي تعدِّل الحموضة إلى فئتين، هما الفئة الكيميائية الأرضية (geochemical) والفئة الحيوية.

تفاعلات الكيمياء الأرضية التي تعدِّل الحموضة

(Geochemical reactions that neutralize acidity)

تتعدَّل حموضة التربة التي تحتوي على كربونات معدنية بانحلال جنس الكربونات الصلب. وفي حالة الكلسيت (حجر الجير) التفاعل هو:

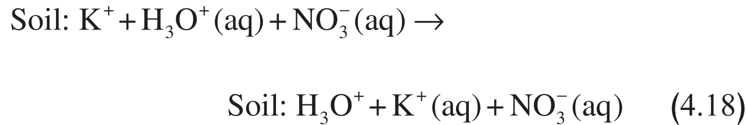


$$2CaCO_3(S) + H_2SO_4(aq) \rightarrow$$

$$2Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(aq) + SO_4^{2-}(aq) \qquad (3.18)$$

وحين حصول هذا التفاعل، يُغنى محلول التربة بأيونات الكالسيوم وكربونات الهدروجين، ويخلو من أيونات الهدرونيوم. وتتأثر قيمة pH التربة، التي تكون في البداية معتدلة أو قلوية إلى حد ما، عادة بهذه التفاعلات، إلا إذا كانت الكربونات المعدنية المتوفِّرة قليلة جداً.

وفي حالة التربة التي تحتوي على قليل من أجناس الكربونات، أو على لاشيء منها، يحصل تعديل الحموضة بتفاعلات مبادلة أيونات موجبة من النوع التالي:

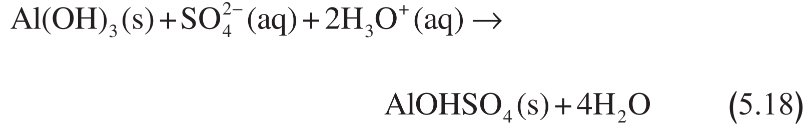


$$\text{Soil: } K^+ + H_3O^+(aq) + NO_3^-(aq) \rightarrow$$

$$\text{Soil: } H_3O^+ + K^+(aq) + NO_3^-(aq) \qquad (4.18)$$

تعمل هذه التفاعلات على تعديل حموضة المحلول، إلا أنها تجعل التشبُّع القاعدي الخاص بمعقَّد المبادلة يتناقص. ويعتمد المدى الذي يذهب إليه تفاعل المبادلة هذا على المقدرة الأصلية على المبادلة وعلى التشبُّع القاعدي للتربة. ونظراً إلى أن كل تربة تتصف بشيء من المقدرة على المبادلة، فقد اقتُرح أن المقدرة على مبادلة الأيونات الموجبة مع التشبُّع القاعدي يمثِّلان معياراً معقولاً للمقدرة على تعديل حموضة التربة يكافئ معيار قلوية التجمُّع المائي الطبيعي. صحيحٌ أن الـــ CEC هامة في كثير من الحالات، إلا أن ثمة عوامل فيزيائية وكيميائية أخرى أيضاً يجب أخذها في الحسبان حين الاستقصاء التفصيلي لمقاومة التربة للحموضة.

وتستطيع التربة التي تحتوي على أكاسيد الحديد والألمنيوم المائية إزالة الكبريتات (ومعها أيونات الهدرونيوم) بالتعقيد النوعي. وأحد سبل وصف تلك السيرورة هو:



$$Al(OH)_3(s) + SO_4^{2-}(aq) + 2H_3O^+(aq) \rightarrow$$

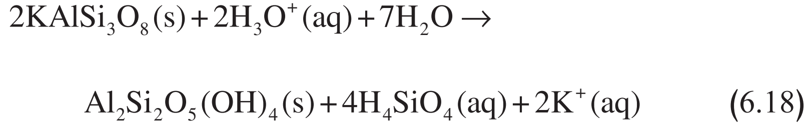
$$AlOHSO_4(s) + 4H_2O \qquad (5.18)$$

وهذا تفاعل نوعي بين الكبريتات (لا النترات) وهدروكسيد الحديد أو الألمنيوم الصلب يلغي جنس الهدرونيوم في نفس الوقت الذي يستهلك فيه الكبريتات. والنتيجة النهائية انعدام حموضة التربة وانعدام التركيز الأيوني من خلال إزالة كل الأجناس الموجبة والسالبة الشحنة. إلا أن هذه المعادلة البسيطة لا تصِف إلا وسيلة واحدة فقط للتأثيرات المتبادلة. فثمة سيرورة إزالة أخرى بواسطة الامتزاز النوعي للكبريتات على سطح الأكسيد المائي اللامتبلور. وتبقى أيونات الهدرونيوم حينئذ بوصفها أيونات مضادة. ويمكن لأي من السيرورتين أن تكون طريقة هامة لإزالة كل من الكبريات والحموضة في نفس الوقت من الأوكسيسول وغيره من أنواع التربة الحمراء المدارية، ومن طبقات السبودوسول المترسبة حيث تتراكم أكاسيد الحديد والألمنيوم. وفي كثير من الحالات، تتصف أنواع التربة تلك بقيم pH منخفضة متأصلة فيها، وتوفِّر تلك التفاعلات طريقة لتعديل بعض حموضة الإضافية في التربة الحمضية.

ليس $AlOHSO_4$ صعب الانحلال في الماء، وثمة حالات يكون فيها محلول التربة مخفَّفاً بقدر يكفي لعودة الكبريتات والألمنيوم إلى الطور المائي. وتبعا لقيمة عامل حموضة المحلول ولعوامل أخرى، تظهر أيونات الألمنيوم في المحلول بالصيغ Al^{3+} أو $AlOH^{2+}$ أو $Al(OH)_2^+$، أو معقدَّة مع ربيطة ما أخرى من قبيل F^-. وحين حصول الانحلال ثانية، يمكن أن يكون لتراكيز الألمنيوم المرتفعة مفعول سيّئ في نمو النباتات. وإذا وصل الماء المحتوي على أجناس ألمنيوم منحلة إلى بحيرة أو نهر، فإن ذلك المعدن يمكن أن يكون ساما لأجناس مائية عديدة.

وتحصل أنواع تفاعلات تعديل الحموضة المذكورة هنا بسرعة تكفي لجعل قيمة pH محلول حمضي ترتفع كثيرا في أثناء المدة التي يستغرقها الماء للعبور إلى أسفل عمود التربة. وثمة أنواع أخرى من التفاعلات، منها بعض تفاعلات العوامل الجوية

المذكورة في الفصل السابع عشر، والتي تستهلك أيونات الهدرونيوم ببطء شديد. والتفاعل مع فِلسبار الأورتوكلاز مثال جيد لذلك:



$$2KAlSi_3O_8(s) + 2H_3O^+(aq) + 7H_2O \rightarrow$$

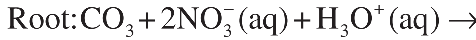
$$Al_2Si_2O_5(OH)_4(s) + 4H_4SiO_4(aq) + 2K^+(aq) \qquad (6.18)$$

ومع أن هذا التفاعل يحصل فعلاً، إلا أنه شديد البطء إلى حد يجعل منه عديم الأهمية في أثناء الهطل الواحد من المطر.

السيرورات الحيوية التي تعدِّل الحموضة

(Biological processes that neutralize acidity)

إضافة إلى خضوع مصادر حموضة التربة إلى مفاعيل الكيمياء الأرضية من خلال السيرورات التي تحرَّيناها آنفاً، فإنها تخضع في نفس الوقت أيضاً إلى مفاعيل حيوية. وأكثر الجوانب أهمية هو أن الحموضة الناجمة عن حمض النتروجين تتأثَّر بكون النتروجين مغذِّياً لجميع النباتات بصيغة النترات. لذا، وحيثما تنمو نباتات، تمتص الجذور النترات بتفاعلات تبدأ بسيرورة مبادلة أيونات سالبة عند سطح الجذر. ووفقاً لما هو مبيَّن في التفاعل التالي، الأيونات السالبة المتبادلة هي الكربونات:



$$\text{Root:} CO_3 + 2NO_3^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow$$



$$\text{Root:} (NO_3)_2 + HCO_3^-(aq) + H_2O \qquad (7.18)$$

يبيِّن هذا التفاعل أنه أثناء استهلاك النترات تتعدَّل أيونات الهدرونيوم بواسطة أساس الكربونات الضعيف، وبذلك يُحمى عامل حموضة التربة. ونتيجة لذلك، تُستهلك الكمية الكبيرة من الحموضة المتولِّدة من نترتة أسمدة الأمونيوم حين تطبيقها في وقت نمو النبات. من الواضح أنه عندما تُضاف حموضة إلى حقل في حالة راحة أو إلى غابة مجتثة، أو تتولَّد فيهما، تكون مفاعيل السيرورات الحيوية محدودة.

ثمة عدة تفاعلات حيوية ولاحيوية ممكنة تخص تعديل الحموضة التي تنشأ ضمن التربة. وفي جميع الحالات، يتغيَّر كلٌّ من التربة ومحلول التربة في السيرورة. وقد يكون

المفعول تحسيناً مؤقتاً لنمو النبات بتوفير مغذِّيات له من قبيل النترات أو تلك المشتقة من التربة ومنها الكالسيوم والمغنيزيوم. وفي حالات أخرى، تنحل عناصر يمكن أن تكون سامة، من قبيل الألمنيوم، وتؤثِّر تأثيراً سيئاً في نمو النبات.

وبالنظر إلى الجانب الآخر من القضية، نرى أن التربة التي لا تستطيع على الأرجح تعديل الحموضة الواردة إليها هي تلك التي تخلو من معدنيات الكربونات الحرة، وتتصف بمقدرة منخفضة على مبادلة الأيونات الموجبة، وتحتوي على نسب منخفضة من أكاسيد الحديد والألمنيوم، ولا تنمو فيها نباتات.

المثال 4.18 **إزالة الحموضة الواردة في نوعين من التربة**

انظر في الحالتين التاليتين، وعلِّق على آلية تعديل الحموضة فيهما.

تتساقط أمطار، عامل حموضتها الوسطي يساوي 4، على حقلين. وجرى تحصيل بيانات ماء مسامات التربة عندما لم تكن ثمة نباتات مزروعة فيهما:

- تربة الحقل الأول ذات لون أسود وتحتوي على 0.7% من مادة عضوية، وتتصف بقيمة لـــ CEC تساوي $71\,\text{cmol}(+)\text{kg}^{-1}$. ويساوي عامل حموضة ماء مسامات التربة نحو 7.3. والأيونات الموجبة الموجودة في ماء المسامات وفقاً لتراكيزها المتناقصة هي: Ca^{2+} و Mg^{2+} و K^{+}، ويساوي التركيز الكلي للأيونات الموجبة $1.2\times10^{-4}\,\text{mol}\,\text{L}^{-1}$.
- ولون تربة الحقل الثاني أحمر، وهي تحتوي على 1.1% من مادة عضوية، وتتصف بقيمة لـــ CEC تساوي $6.3\,\text{cmol}(+)\text{kg}^{-1}$. ويساوي عامل حموضة ماء مسامات التربة نحو 6.5. وحالة الأيونات الموجبة الموجودة تماثل تلك التي في الحقل الأول مع وجود نسبة صغيرة من Al^{3+}، ويساوي التركيز الكلي للشحنة الموجبة $3.9\times10^{-5}\,\text{mol}\,\text{L}^{-1}$.

في الحالة الأولى، يجب أن تكون قيمة CEC الكبيرة ناجمة عن معدن صلصالي من قبيل المونتموريلِّنيت، لأن تركيز المادة العضوية منخفض. وتعديل حموضتها يحصل بكفاءة، وهو ناجم عن مبادلة أيونات الهدرونيوم بأيونات معدن على مواقع المبادلة. وتحل

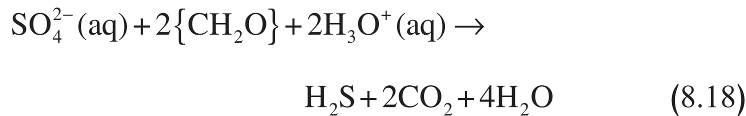
أيونات المعدن محل أيونات الهدرونيوم في المحلول، ولا تتناقص الشحنة الموجبة الكلية. أما الزيادة الطفيفة فيها فتعود إلى انحلال أملاح موجودة في التربة.

وفي الحالة الثانية، يوحي لون التربة الأحمر بوجود أكاسيد حديد (وألمنيوم) مائية. وتشير قيمة CEC المنخفضة إلى معدن صلصالي من قبل الكاولينايت. ويعود تعديل الحموضة جزئياً إلى مبادلة الأيونات الموجبة كما في الحالة الأولى، إلا أن تركيز الشحنة الموجبة الكلية المتبقية في ماء المسامات يساوي نحو ثلث تركيزها في المطر فقط. وهذا يدل على احتفاظ الأكاسيد المعدنية بجزء من حمض الكبريت وفقاً لما يُلخصه التفاعل 5.18.

تربة الكبريتات الحمضية (Acid sulfate soils)

تُميِّز تربة الكبريتات الحمضية (acid sulfate) سهول السواحل البحرية في المناطق الغنية بالمادة العضوية. وهي تقترن بالماء المالح، خاصة في المناطق المغطاة بمستنقعات أشجار المنغروف (mangrove). وقد تكوَّن في فيتنام ما يزيد على مليوني هكتار من هذه التربة فوق رواسب بحرية سابقة غنية بالبايرايت.

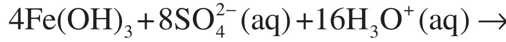
وفي المناطق المغمورة بالماء، تتراكم مخلفات عضوية من أشجار المنغروف، وتكوِّن قاذورات عضوية غامقة اللون مع بيئة شديدة الإرجاع. وتوفِّر مياه البحر مصدراً مستمراً للكبريتات التي تعمل، ضمن الظروف اللاهوائية، قابلاتٍ للإلكترونات لأكسدة المادة العضوية وفقاً لما بيَّناه في المقطع 4.15. ويؤدي دور الوسيط في التفاعل الجراثيم المزيلة للكبريت، وتبعاً لقيمة pH، ينتُج من التفاعل كبريتيد الهدروجين الذي تُشم رائحته غالبا في تلك المناطق الساحلية:



$$SO_4^{2-}(aq) + 2\{CH_2O\} + 2H_3O^+(aq) \rightarrow$$

$$H_2S + 2CO_2 + 4H_2O \qquad (8.18)$$

وتسهِّل قيم p*E* المنخفضة ازدياد قابلية انحلال أجناس الحديد (III) في الماء، وذلك بإرجاع المعدن إلى الحديد (II) الذي يتفاعل بعدئذ مع الكبريت المُرجَع من البايرايت (FeS_2). والتفاعل التالي هو تمثيل شامل ممكن لمجموعة التفاعلات المعقدة تلك:


$$4Fe(OH)_3 + 8SO_4^{2-}(aq) + 16H_3O^+(aq) \rightarrow$$


$$4FeS_2 + 15O_2 + 30H_2O \qquad (9.18)$$

ويستمر هذا التفاعل مع مرور الزمن ويُراكِم كميات وفيرة من البايرايت الذي يمثِّل مخزناً للكبريت المُرجَع.

تقع قيمة pH التربة المشبعة بالماء عادة في المجال الحامض قليلاً، إلا انخفاضاً كبيراً يحصل فيها إذا تُركت التربة لتجف. فبالتفاعل المعاكس للتفاعل 9.18، تتحرَّر كميات كبيرة من حمض الكبريت، ويمكن لقيمة pH التربة "المُستصلحة" أن تنخفض لتساوي نحو 1.5 أو 2. وتعطي مركَّبات الحديد (III) المترسبة التربةَ العضوية ذات الحُبَيْبات الناعمة اللون الأصفر، وتسمى تلك التربة غالباً "صلصال القطة". وتؤدي قيمة pH المنخفضة إلى تراكيز عالية للألمنيوم القابل للانحلال، ويجعل هذان العاملان وحدهما تلك التربة غير ملائمة البتة للزراعة. وقد رُصِدت فيها سمِّية المنغنيز ونقص الفوسفور أيضاً.

لهذه الأسباب يجب عدم تفريغ التربة الساحلية، التي يمكن أن تصبح حمضية، من الماء. في دلتا نهر مِكونغ، تُركت بعض المناطق مغمورة باستمرار واستُعملت لزراعة الأرز. وفيما يخص التربة المجفَّفة سابقاً يمكن معالجتها بالجير إذا لم تكن الحموضة شديدة. وعندما يكون عامل الحموضة أصغر من 3.5، يتطلب الاستصلاح كميات كبيرة غير اقتصادية من الجير، لذا غالباً ما يُستغنى عن تلك التربة.

التربة الملوَّثة بالأملاح (Salt-affected soils)

رأينا في الفصل الخامس أن المتساقطات من الجو تحتوي دائماً على تراكيز صغيرة من كثير من العناصر. وحينما تتغلغل مياه المطر بحُرية عبر تربة جيدة التسريب، يبقى بعض هذه الأجناس الأيونية المنحلة عند أعماق مختلفة بسبب التأثيرات المتبادلة مع جسَيْمات التربة. وفي نفس الوقت، يمكن للعوامل الجوية والتسريب أن تؤدي إلى انحلال عناصر من التربة في الماء. لذا يتحدَّد تركيب ماء مسامات التربة بمجموعة من تفاعلات الإزالة والانحلال. وعلى العموم، يحتوي الماء المتسرب عادة على تركيز

صغير جداً فقط من الأجناس المتأيِّنة، ولا يوجد تراكم ملحوظ للأملاح في أي جزء من هيئة التربة.

بالمقارنة، وحيثما تكون المتساقطات محدودة ومعدلات البخر عالية، قد لا تكون حركة الماء نحو الأسفل كافية لغسل كل الأملاح التي تتراكم بالقرب من سطح التربة. لذا فإن التربة الملوَّثة بالأملاح تكون شائعة في المناطق الجافة وشبه الجافة ومنها تونس والعراق والباكستان وأستراليا. وتنشأ الملوحة والمشاكل المتعلقة بها عندما يتجاوز البخر من التربة ومن تنفس النباتات، على مدى مدة طويلة من الزمن، مقدار تغلغل مياه الأمطار والري عبر التربة إلى الأسفل. وحينما يحتوي الماء الوارد نفسه على تراكيز عالية نسبياً من الأملاح، يتعزَّز تراكم الأملاح في التربة. وعادة يكون فقد الماء بالحركة إلى الأعلى بعيداً عن السطح أكبر من فقده بالحركة نحو الأسفل عندما يكون مستوى المياه الجوفية عند عمق يقل عن 1–1.5 متر من السطح.

وتصنَّف التربة الملوَّثة بالأملاح تبعاً لعامل حموضتها، وللناقلية الكهربائية (electrical conductivity EC) الخاصة بعينة منها مشبعة بالأملاح (saturation extract)، ولمقدرتها على مبادلة الأيونات الموجبة CEC، وللنسبة المئوية للصوديوم الموجود فيها والقابل للمبادلة (exchangeable sodium percentage ESP)، ولنسبة امتصاصها للصوديوم (sodium absorption ratio SAR). إن النسبتين الأخيرتين تحتاجان إلى بعض الإيضاح.

النسبة المئوية للصوديوم القابل للمبادلة هي نسبة أيونات الصوديوم القابلة للمبادلة $(Na^+)_E$ إلى الأيونات الكلية القابلة للمبادلة CEC، معبَّراً عنها بنسبة مئوية:

$$ESP = \frac{[(Na^+)_E]}{CEC} \times 100 \qquad (10.18)$$

أما الموسِط الآخر، أي نسبة امتصاص الصوديوم، فيُستعمل للتعبير عن نسبة الصوديوم في محلول التربة ويُعرَّف بما يلي:

$$SAR = \frac{C_{Na^+}}{\left(C_{Ca^{2+}} + C_{Mg^{2+}}\right)^{1/2}} \qquad (11.18)$$

تُحدَّد تراكيز C_{Na^+} و $C_{Ca^{2+}}$ و $C_{Mg^{2+}}$ (المقدَّرة بــ $mmol\,L^{-1}$) بقياسها في عينة التربة المائية. واحدة الــ SAR هي $\left(mmol\,L^{-1}\right)^{1/2}$.

وتُعبِّر الناقلية الكهربائية عن التركيز الأيوني الكلي في محلول التربة وتتحدَّد باستعمال العينة المشبعة بالأملاح:

- تتصف التربة "العادية" بقيم[8] لــ EC تقل عن $4\,dS\,m^{-1}$ وبقيمة لــ ESP أصغر من 15%.
- قيم EC للتربة المالحة أكبر من $4\,dS\,m^{-1}$، وقيم ESP أقل من 15%. ونظراً إلى أن الأملاح المنحلة في التربة المالحة محايدة غالباً، لأنها مكونة من أيونات موجبة من قبيل Ca^{2+} و Mg^{2+} وأيونات سالبة من قبيل Cl^- و SO_4^{2-}، تكون قيمة pH التربة عموماً أقل من 8.5.
- قيم EC في التربة الغنية بالصوديوم تقل عن $4\,dS\,m^{-1}$، أما قيم ESP فهي أكبر من 15%. وتركيز الأملاح المعتدلة فيها صغير، ووجود الأملاح التي من قبيل كربونات الصوديوم فيها هام. ونظراً إلى أن أيونات الكربونات تتحلْمه في الماء مكوِّنة أيونات الهدروكسيل، تكون قيمة pH في هذه التربة عالية عادة في المجال 8.5−10.
- والتربة الغنية بالصوديوم والملوَّثة بالأملاح هي فئة رابعة من أنواع التربة الملوَّثة بالأملاح. وتتصف هذه التربة بقيمة عالية لــ EC (أكبر من $4\,dS\,m^{-1}$) وبقيمة عالية لــ ESP (أكبر من 15%). ويُحافظ الوجود المهيمن للأملاح المعتدلة عادة على قيم لــ pH أقل من 8.5.

وتؤدي التراكيز العالية للأملاح المتراكمة، وخاصة في التربة الغنية بالصوديوم أو التربة القلوية الغنية بالصوديوم، إلى عدة عواقب بيئية هامة. تحتوي التربة ذات الحبَيْبات الناعمة على كثير من الصلصال، وتتفرَّق كتل المعدنيات الصلصالية وتتحوَّل إلى معلقات غروية، أي إن الجسَيْمات تنفصل عن بعضها البعض. ويحصل هذا لأن أيون الصوديوم +1 الكبير (ذا نصف القطر المميَّه) لا يُعدِّل شحنة الجسَيْمات الصغيرة السالبة بكفاءة. ولذا تتوزع وتنتشر عندما تتبلل وتكوِّن بنى كثيفة عندما تجف. والنتيجة هي أن

---

[8] الوحدات الشائعة للناقلية الكهربائية هي $mmho\,cm^{-1}$ (mho هي مقلوب ohm، أي أوم) وهي تكافئ الوحدة الدولية ديسي سيمنز للمتر $dS\ m^{-1}$.

التربة تفقد أي بنية كانت لها سابقاً، وتصبح شديدة الإعاقة لحركة الماء. وفيما يخص نمو النباتات، يتطلب تركيز الملح العالي بذل طاقة على شكل استجابة فيزيولوجية من قبل النبات، بغية الحفاظ على تدرُّج كمون ثابت في الماء بين الجذر ومحلول التربة. ونتيجة لذلك، يتوقف نمو النبات. يُضاف إلى ذلك أن التركيز العالي لأيونات معينة من قبيل الصوديوم في محلو التربة يمكن أن تؤدي إلى عدم توازن أيونات المغذِّيات، وقد لوحظ، على سبيل المثال، نقص شديد غالباً في كالسيوم التربة الغنية بالصوديوم. وفي بعض الحالات، يمكن أن تصل بعض العناصر، والبورون مثال شائع، إلى مستويات سامة في التربة الملوَّثة بالأملاح. وعندما تكون التربة قلوية، تُسهم أيونات الهدروكسيل في السمية إلى جانب عوامل أخرى.

تبعاً للحالة وللخواص النوعية للتربة الملوَّثة بالأملاح موضوع الاهتمام، ثمة عدد من التقانات التي يمكن استعمالها لاستصلاح تلك التربة:

- ربما كان غسل الأملاح من التربة أبسط الإجراءات العلاجية. وهذا يتطلب استعمال ماء قليل الملوحة وضمان تصريف ملائم لماء الغسيل. حين الغسيل، تُزال الأملاح العتدلة المنحلة من منطقة الجذور وتعود الناقلية الكهربائية إلى قيمها العادية. ونظراً إلى حركة الماء الضعيفة في التربة، لا يمكن استعمال الغسيل البسيط عندما تكون قيمة ESP التربة الأولية كبيرة.

- فيما يخص التربة المالحة الغنية بالصوديوم، يمكن استعمال غسيل مشابه، إلا أن الماء المستعمل للغسيل يجب أن يحتوي على تركيز عال من أيونات الكالسيوم و/أو المغنيزيوم بغية زيادة نفوذية الماء. ونتيجة لذلك، تحل محل أيونات الصوديوم القابلة للمبادلة أيونات معادن الأرض القلوية الثنائية التكافؤ. وبعدئذ يمكن إجراء غسيل باستعمال ماء ذي تراكيز أيونية منخفضة من دون تفريق الصلصالات بغية إعادة الناقلية الكهربائية إلى مجالها العادي.

- ونظراً إلى أن التربة الغنية بالصوديوم تحتوي على تركيز عال لأيونات الصوديوم، وإلى أنها قلوية نتيجة لوجود أيونات الكربونات، من الضروري إزالة كلا هذين الجنسين. وإحدى طرائق فعل ذلك هي إضافة كبريتات الكالسيوم (الجبس) إلى التربة مع الحفاظ على رطوبة دائمة. تتفاعل كبريتات الكالسيوم مع كربونات الصوديوم لتكوين كربونات

كالسيوم غير قابلة للانحلال وكبريتات صوديوم (معتدلة) قابلة للانحلال. وفي نفس الوقت، يحل الكالسيوم محل نسبة كبيرة من الصوديوم الموجود في مواقع المبادلة. وباستعمال ماء منخفض الناقلية الكهربائية، يمكن إجراء مزيد من الغسيل لإزالة كبريتات الصوديوم من التربة.

- ويُستعمل في طريقة أخرى للمعالجة عنصر الكبريت الذي يُنشر على سطح التربة حيث يتأكسد بالمتعضيات المكروية لتكوين حمض الكبريت. ويعمل الحمض على تحويل كربونات الصوديوم إلى كبريتات الصوديوم التي تُغسل بعدئذ من التربة.

يجب الانتباه إلى أن التربة، وخاصة تلك الغنية بالصوديوم، يمكن أن تتأثَّر بتراكيز الملح المفرطة على نحو يحول دون استصلاحها. فهذه التربة تعيق حركة الماء إعاقة تجعل غسيلها مستحيلاً تقريباً. لقد بُذلت جهود حثيثة لتخفيف إعاقة حركة الماء من خلال تخفيض كثافة التربة بالحراثة الكثيفة، وهذا ما يمكِّن الماء الذي يحمل أيونات الكالسيوم من التغلغل في المسامات الكبيرة لتحقيق درجة محدودة من الغسيل.

المعادن الضئيلة الأثر في التربة (Trace metals in soils)

حين استقصائنا للتربة الملوَّثة بالأملاح، انصب اهتمامنا على تراكم الأيونات المعدنية بصيغة أملاح منحلة بالقرب من سطح التربة. وأكثر أيونات المعادن وجوداً في التربة كانت أيونات الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم والمغنيزيوم. وفي ظروف بيئية مختلفة، يمكن لأيونات معدنية أخرى أن تتراكم في التربة، إلا أن مقاديرها تكون عادة أصغر كثيراً من مقادير طائفة معادن الأرض القلوية ومعادن القلي. وبعض هذه المعادن يمكن أن تكون من معادن النوع B ذات الخواص السامة، ويمثِّل وجودها في التربة وتناولها من قبل النبات أو تسربها إلى المياه الجوفية قضية بيئية هامة.

ويمكن لتراكيز المعادن المفرطة أن تكون ناتجة عن رواسب فلزات طبيعية، إلا أنها غالباً ما تكون نتيجة لأنشطة بشرية. في الفصل التالي، سوف نتحرَّى بعض الحالات التي تُرمى فيها فضلات تحتوي على معادن على الأرض. أما هنا فسوف نراجع المبادئ العامة التي تحدِّد مصير الأيونات المعدنية في التربة. وفيما يخص التربة، نحن نتعامل دائماً مع العلاقات بين التربة والماء، ولذا فإن جميع المبادئ التي نوقشت في المقطع 1.13 تنطبق على الحالة الراهنة أيضاً.

وفيما يخص الماء، أكَّدنا أن جميع العينات، حتى تلك التي تُعتبر "نقية"، تحتوي على مقادير ضئيلة من "الشوائب". وليس من المفاجئ أن تظهر هذه الحالة على نحو أشد في التربة، فقد لوحظ أن ثمة تركيزاً ضئيلاً لمعادن أقل شيوعاً ولعناصر أخرى أيضاً. والمستويات المرصودة موجودة في كامل سطح الأرض، وهي تعتمد على كثير من العوامل. ويتضمن الجدول 8.18 بعض مجالات التراكيز الشائعة مع قيمها الوسطى (باستعمال $\mu g\, g^{-1}$ أو ppm في جميع الحالات) التي قام بقياسها عدد من الباحثين في أنواع من التربة لم تُعتبر "ملوَّثة" بأي طريقة. لا يوجد تعريف للتلوُّث عليه إجماع يمكن تطبيقه على التربة، إلا أنه غالبا ما توصف التربة الملوَّثة بأنها تلك التي تحتوي على تراكيز معدنية تزيد بـــ 3 مرات على القيمة الوسطى الموصى بها (أو بعامل آخر ما).

الجدول 8.18 تراكيز المعادن الثانوية، ومن ضمنها بعض أشباه المعادن في تربة غير ملوَّثة، مقدَّرة بـــ $\mu g\, g^{-1}$

العنصر	التركيز $\mu g\, g^{-1}$			
	الوسطي العالمي(*) (المجال)	الوسطي العالمي(**) (المجال)	الوسطي في الولايات المتحدة(*)	الوسطي في كندا(*) (المجال)
زرنيخ		6 (0.1−40)		
كادميوم	0.5	0.06 (0.01−7)		> 1
كروم	200 (100−300)	100 (5−3000)	53	43 (10−100)
كوبالت	8 (10−15)	8 (1−40)	10	21 (5−50)
نحاس	20 (15−40)	20 (2−100)	25	22 (5−50)
رصاص	10 (15−25)	10 (2−200)	20	20 (5−50)
منغنيز	850 (500−1000)	850 (100−4000)	560	520 (100−1200)
زئبق	0.01		0.071	0.059 (0.005−0.1)
نيكل	40 (20−50)	40 (10−1000)	20	20 (5−50)
سلينيوم	0.01	0.5 (0.1−2)	0.45	0.26 (0.03−2)
سترونتيوم	350	300 (50−1000)	240	210 (30−500)
زنك	50 (50−100)	50 (10−300)	54	74 (10−200)

(*) J. A. McKeague and M. S. Wolynetz, "Background Levels of Minor Elements in Some Canadian Soils," *Geoderma*, vol. 24 (1980), pp. 299 -307.

(**) W. H. Allaway, "Agronomic Controls over the Environmental Cycling of Trace Elements," *Advances in Agronomy,* vol. 29 (1968), pp. 235-274.

من أين تأتي العناصر الضئيلة الأثر؟ إلى حد ما، تُشتق من المعدنيات الأصلية التي تعرضت لمفاعيل العوامل الجوية وكوَّنت التربة المعدنية. هذا لا يعني أنها تعبِّر بالضرورة عن تركيب القاعدة الصخرية التي حولها، لأن كثيراً من التربة ينتقل من أماكن أخرى بواسطة الريح أو الماء أو الجليد. وتحتوي المكوِّنات العضوية للتربة على مقادير ضئيلة من كثير من المعادن التي يمكن أن تكون قد أتت أيضاً من مصادر محلية أو بعيدة. وتنضم إلى مصادر معادن التربة "الأصلية" الهامة هذه مصادر أخرى، أحدها هو المعلقات الجوية المتساقطة. وتُري لائحة[9] تفصيلية لأصل المعادن في الجو أن المصادر الهامة تتضمن جسَيْمات تربة محمولة على الرياح (غبار) وغبار البراكين ومواد عضوية طيارة أو جسَيْمية واردة من مناطق الغابات ومن ماء البحر. أما المصادر الحيوية فهي هامة على وجه الخصوص لكثير من المعادن (التي تزيد على 30% من الانبعاثات السنوية إلى الجو)، ومنها معظم تلك المدرجة في الجدول 8.18. وتحتوي الانبعاثات الصناعية على معظم ما ينبعث من الرصاص والكادميوم والزنك.

وتوجد المعادن في التربة بصيغ متنوعة. وفي بعض الحالات، تكون مكوِّنات بنيوية لمعدنيات التربة أو مكوِّنات ثانوية متضمَّنة في مادة التربة العضوية. ويمكن للمعادن أيضاً أن تتوضَّع بسيرورات امتصاز نوعية على سطوح معدنيات موجودة مختلفة الأنواع. ويُعتبر الإمساك الكهرساكن بالأيونات سبباً لوجود نسبة إضافية من المعادن الضئيلة الأثر على مواقع المبادلة المعدنية أو العضوية. أخيراً، يوجد تركيز (صغير جداً عادة) لأجناس المعادن في ماء مسامات أي تربة.

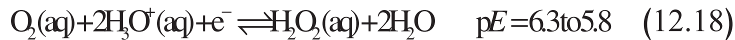
وتتمركز القضايا البيئية الناجمة عن المعادن الضئيلة الأثر، الموجودة في التربة، غالباً في قابليتها للحركة، وهذه تعتمد على الصيغة التي يوجد فيها المعدن وعلى الحالة البيئية. وأهم العوامل البيئية هي المقدار والطبيعة الكيميائية وحركة الماء عبر التربة. وقد يكون المعدن الموجود في المادة اللاعضوية الأصلية غير متوفر بسهولة للتناول أو التسرب. وتكون تلك المعادن، خاصة في حالة أجناس السليكات، مقاومة للعوامل الجوية ويمكن أن تبقى في الحالة الصلبة، ولذا لا تكون قابلة للحركة كما لو كانت منحلة في محلول. ويبقى الألمنيوم الموجود في معدنيات سليكات الألمنيوم التي من قبيل الفِلسبار

---

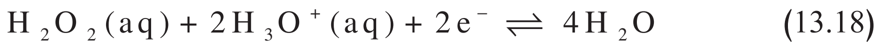
[9] Jerome O. Nriagu, "A Global Assessment of Natural Sources of Atmospheric Trace Metals," *Nature*, vol. 338 (March 1988), pp. 47-49.

خاملاً من حيث الجوهر على مدى سنوات أو عقود. ولا تصبح مفاعيل العوامل الجوية التي أشرنا إليها سابقاً ملحوظة إلا بعد مدد أطول من تلك المدد بكثير.

وثمة ترابطات أخرى تتضمن الطور المعدني، وعلى وجه الخصوص المعادن المرتبطة كيميائياً ونوعياً مع سطوح المعدنيات المختلفة. ووفقاً لما كررنا ذكره، تعتبر أكاسيد الحديد والألمنيوم المائية ممتصزات نشطة. ويمكن لانتقال المعادن في تلك الترابطات أن يحصل نتيجة لظروف حمضية أو لتغيُّرات في حالة إرجاع وأكسدة التربة. وتُعدُّ ظروف الإرجاع هامة جداً في هذا السياق. فحين إغراق تربة كانت سابقاً في بيئة مؤكسِدة ضمن ظروف جيدة التهوية، تتقيَّد حركة الأكسجين ويُستهلك الأكسجين الموجود سابقاً في تفاعلات هوائية تقوم بها متعضيات مكروية. وعندما ينضب الأكسجين، يمكن لأجناس أخرى أن تعمل قابلات إلكترونات إلى جانب أجناس لاهوائية مطواعة في التربة. وقد رأينا سابقاً أن الكبريتات والنترات هما جنسان من هذا النوع. ويمكن لأطوار معدنية صلبة أن تحقِّق نفس الغرض: أكسيد المنغنيز (IV) وأكسيد الحديد (III) بالصيغة المميَّهة هما قابلان هامان صلبان للإلكترونات. وقد بيَّنت دراسات ضمن ظروف محدَّدة أن سلسلة من تفاعلات الإرجاع تحصل حين إغراق التربة[10] بالماء. وفيما يلي ترتيب تلك التفاعلات ومجالات قيم pE المقترنة بها:



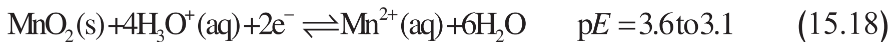
$$O_2(aq) + 2H_3O^+(aq) + e^- \rightleftharpoons H_2O_2(aq) + 2H_2O \quad pE = 6.3 \text{ to } 5.8 \quad (12.18)$$



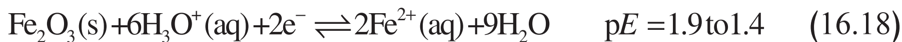
$$H_2O_2(aq) + 2H_3O^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 4H_2O \quad (13.18)$$



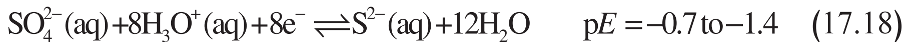
$$2NO_3^-(aq) + 12H_3O^+(aq) + 10e^- \rightleftharpoons N_2(g) + 18H_2O \quad pE = 4.2 \text{ to } 3.6 \quad (14.18)$$



$$MnO_2(s) + 4H_3O^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 6H_2O \quad pE = 3.6 \text{ to } 3.1 \quad (15.18)$$



$$Fe_2O_3(s) + 6H_3O^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+}(aq) + 9H_2O \quad pE = 1.9 \text{ to } 1.4 \quad (16.18)$$



$$SO_4^{2-}(aq) + 8H_3O^+(aq) + 8e^- \rightleftharpoons S^{2-}(aq) + 12H_2O \quad pE = -0.7 \text{ to } -1.4 \quad (17.18)$$

وهذه التفاعلات عكوسة برغم أن الأكسدة تحصل عند مجال لـــ pE يزيد بـــ 0.8 وحدة تقريباً عن ذاك الذي للإرجاع المعاكس. إن نتيجة التفاعلين 15.18 و 16.18

---

[10] W. H. Patrick, Jr., and A. Jugsujinda, "Sequential Reduction and Oxidation of Inorganic Nitrogen, Manganese and Iron in Flooded Soil," *Soil Science Society of America Journal*, vol. 56 (1992), pp. 1071-1073.

هي أن معدنيات أكسيد الحديد والمنغنيز المميَّهة في التربة عرضة للإرجاع، وهي سيرورة تحرِّك المعادن بصيغة الجنس +2.

ويُعتبر المنغنيز، والحديد على وجه الخصوص، مكوِّني تربة هامين كمياً، والعناصر الضئيلة الأثر عرضة لظاهرة تحريك وشلٍّ مشابهة. وبعض تلك الظواهر هي مفاعيل من المرتبة الثانية ذات صلة بسلوك العناصر الرئيسية. والزرنيخ[11] مثال جيد عليها. فعندما تكون قيم pE عالية، يوجد الزرنيخ بصيغتي الجنسين $H_2AsO_4^-$ و $HAsO_4^{2-}$ (انظر الفصل العاشر، المسألة 8)، وهذان جنسان يُمتزّان بقوة بواسطة أكاسيد الحديد المائية في التربة. وضمن ظروف الإرجاع، يؤدي جعل الحديد قابلا للانحلال، بواسطة التفاعل 16.18، إلى تحرير الحديدد مع زرنيخ كان قد امتُصِز على سطح أكسيد الحديد. ويحوّل الإرجاع أيضاً الزرنيخ (V) إلى زرنيخ (III) بصيغة الحمض الضعيف H_3AsO_3 ضمن معظم الظروف البيئية. ومن العوامل الأخرى التي تؤثِّر في قابلية المعدن للانحلال ترسُّب كبريتيدات المعدن. وعندما تكون قيم pE منخفضة بقدر كاف لإرجاع الكبريتات إلى كبريتيد (التفاعل 17.18)، يكوِّن الـــ S^{2-} مركبَّات صعبة الانحلال في الماء جداً مع عدة معادن منها النحاس والنيكل والزنك، وهذا ما يجعل قابليتها الضعيفة للانحلال في ماء مسامات التربة أشد ضعفاً. وإذا تأكسدت التربة الحاضنة ثانية، تحرَّرت المعادن الضئيلة الأثر وعادت ثانية إلى المحلول الموجودة فيه.

ويمكن للمادة العضوية أن تعمل على تمكين أيونات المعادن من الحركة، أو شلها. وتتحدَّد قابلية انحلال المعادن، التي تمثِّل مكوِّنات بنيوية للمادة العضوية أو التي تكوِّن معقدات قوية معها، بقابلية تلك المادة العضوية للانحلال. وغالباً ما يكون التفكُّك لتكوين نواتج أصغر وأكثر قابلية للانحلال عاملاً هاماً في زيادة قابلية انحلال تلك المعادن. في مناطق الغابات المعتدلة، تغطى الطبقة المعدنية بطبقة من القمامة العضوية التي تتجدد سنوياً. وتخضع القمامة للتفكُّك لتعطي نواتج تتضمن جزيئات صغيرة من قبيل الحموض العضوية ومادة دُبالية مستقرة غير قابلة للانحلال. وتعمل الحموض العضوية

[11] P. H. Masscheleyn, R. D. Delaune, and W. H. Patrick, Jr., "Arsenic and Selenium Chemistry as Affected by Sediment Redox Potential and pH," *Journal of Environmental Quality*, vol. 20 (1991), pp. 522-527.

ربيطات لكثير من المعادن محسِّنة حركتها في الماء المتغلغل نحو الأسفل عبر التربة. وهذا يفسر جزئياً تكوين طبقة ركامية في تربة السبودوسول.

وتتصف بعض مادة الحمض الحنطي ذات الكتلة المولية المنخفضة بأنها قابلة للانحلال في الماء، وهذا ما يُعطي ماء مسامات التربة لوناً أصفر أو بنيّاً فاتحاً مميِّزاً. ومن اللافت أن قابلية انحلال مادة التربة الدُّبالية تصبح أعلى عندما يكون ماء المسامات معتدلاً أو قليل القلوية، لا حمضياً. وتصبح المعادن المعقَّدة مع هذه المادة القابلة للانحلال طبعاً قابلة للانحلال عندما تكون قيمة pH عالية. ومن هذه الناحية، يمكن لقابلية المعادن للانحلال ألاّ تخضع لما هو معتاد من حيث كونها أعلى في الظروف الحمضية.

والمفعول المعاكس ممكن أيضاً. فثمة حالات تكون فيها المادة العضوية، أي الجزء الدُّبالي ذو الكتلة المولية العالية والأصعب انحلالاً، مخزناً يُقلِّل حركية المعادن. وأمثلة مقدرة المادة الدُّبالية على منع المعادن من التغلغل في التربة موثَّقة جيداً. فالرصاص الذي ينبعث من احتراق البنزين الرصاصي في محركات السيارات يتوضَّع على التربة على جوانب الطرق، وقد لوحظ أن هذا المعدن يتراكم على سطح التربة مترافقاً مع مادة عضوية. ولم تُلاحظ على مدى سنوات كثيرة سوى حركة محدودة له نحو الأسفل عبر التربة.

ولا تمثِّل المعادن المقترنة بمعقَّد المبادلة، أكان معدنياً أم عضوياً، سوى نسبة صغيرة من مقدار المعادن الكلي في معظم الحالات. ومع ذلك فإن هذه النسبة متاحة بيسر للنبات كي يتناولها، وهذه إيجابية عندما يكون المعدن مغذِّياً مكروياً ضرورياً، وسلبية إذا أدى إلى مفعول سمِّي. والمعادن القابلة للمبادلة هي تلك الحرة الانتقال، والتي يمكن لأيونات أخرى، موجودة بتركيز كبير في محلول التربة، أن تحل محلها، ومنها أيونات الهدرونيوم. وهذا هو الجزء من معادن التربة الذي يُصبح أكثر انحلالاً بوجود مُضافات حمضية، وفقاً لما أشرنا إليه في مقطع سابق.

من الواضح إذن أن كثيراً من العوامل تَحكُم مقدرة المعدن على الانتقال مع الماء عبر التربة إلى الأسفل. وإلى جانب القضايا الكيميائية، تؤدي سيالة الماء الفعلية أيضاً دوراً رئيسياً. لذا يتعزَّز تسرب المعادن حيثما كانت ثمة أمطار غزيرة وكان بنيان التربة خشناً ويسمح للماء بالانسياب عبره إلى الأسفل بسهولة. وهذا ما يفسِّر تكوُّن التربة

المدارية الشديدة التسريب التي من قبيل الأوكسيسول، وهو أيضاً ما يؤدي إلى تسرُّب المعادن الملوِّثة في كثير من الظروف البيئية الأخرى.

النقط الرئيسية 5.18 تُعتبر القضايا التي من قبيل تسرُّب المغذِّيات من التربة، وتحميضها، وأنواع ملوحتها المختلفة، وتلوُّثها بالمعادن قضايا بيئية هامة. وجميعها على صلة بخواص التربة الفيزيائية والكيميائية وبالضغوط البيئية الخارجية.

مراجع للاستزادة (Additional Reading)

1. Ellis, S. and A. Mellor. *Soils and Environment*. London; New York: Routledge, 1995. (Routledge Physical Environment Series)

2. Greenland, D. J. and M. H. B. Hayes (eds.). *The Chemistry of Soil Constituents*. Chichester, Eng.; New York: Wiley, 1978.

3. McBride, Murray B. *Environmental Chemistry of Soils*. New York: Oxford University Press, 1994.

4. Loomis, R. S. and D. J. Connor, *Crop Ecology: Productivity and Management in Agricultural Systems*. Cambridge [UK]; New York: Cambridge University Press, 1992.

مسائل (Problems)

1. تتصف نفوذية تربة القطن السوداء (الغنية بالمونتموريلِّنيت) في منطقة هضبة دكّا في وسط الهند بأنها عالية جداً (تصل حتى $20\,cm\,h^{-1}$) في بداية هبوب الرياح الموسمية، لكن سرعان ما تصبح أقل كثيراً (أقل من $1\,cm\,h^{-1}$) مع استمرار الأمطار. علِّل ذلك.

2. ناقش أنواع مشاكل تلوُّث الماء الممكن حصولها حين وضع فضلات عفنة في تربة رملية وأخرى صلصالية.

3. لماذا تتصف التربة الغنية بالصلصال بخواص فيزيائية وكيميائية مرغوب في استعمالها بطائن لمواقع مِكبَّات النفايات.

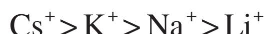
4. تخص البيانات التالية تربة غابة:

طبقة التربة (العمق)	الكثافة الإجمالية $g\ mL^{-1}$	كثافة الجسَيْم $g\ mL^{-1}$
(−5 to 0 cm) O	0.19	1.78
(0 to 8 cm) E	1.08	2.61
(42 to 66 cm) B	1.52	2.65

علِّق على أسباب اختلافات القيم وعلى مغازيها من حيث المسامية والنفودية في كل طبقة.

5. تُنثر الأملاح عادة على الطرق الرئيسية في أثناء الشتاء لدرء تكوُّن الجليد. وكلور الصوديوم هو أكثرها استعمالاً، إلا أنه أُوصي باستعمال خلات مغنيز الكالسيوم (تقريباً $(Ca_{0.3}Mg_{0.7})(C_2H_3O_2)_2$) بدلاً منه لأنها تفكك حيوياً وأقل سمِّية للأحياء المائية وذات مفعول تأكُّل أقل. ومع ذلك ثمة قلق من أنها يمكن تزيد حركية المعادن الضئيلة الأثر في تربة جوانب الطرق. ما هي المعادن التي يمكن أن تثير القلق، وكيف يمكن لهذين الملحين أن يؤثِّرا في حركتها في التربة؟

6. فيما يخص وسط مبادلة الأيونات، تعني الانتقائية المَيل الترموديناميكي إلى الاحتفاظ بجنس معين. وترتيب انتقائية أيونات معادن القلي الموجبة من قبل معظم الصلصالات هو:



$$Cs^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$$

فسِّر ذلك اعتماداً على كيمياء المحلول المائي لهذه الأيونات.

7. وُصفت مقدرة تربة شرق الولايات المتحدة على مبادلة الأيونات الموجبة CEC، التي تُقدَّر بالواحدات $cmol(+)kg^{-1}$، بأنها تابعة للمادة العضوية OM (المعبَّر عنها بنسبة مئوية) وفقاً للمعادلة التالية:

$$CEC = 4.83 + 3.87\,OM$$

مع $r = 0.73$ و $N = 57$ (r هو معامل الترابط و N هو عدد نقاط البيانات). ما مدى توافق هذه العلاقة مع العموميات التي قُدِّمت في هذا الفصل؟

8. ثمة خلاف على قطع جميع أشجار الغابة الناضجة. فإلى جانب قضايا من قبيل تأثيره في تنوُّع الأجناس الحيوي والتأكُّل، يمكن لقطع الأشجار الشامل أن يُغيِّر السيرورات الكيميائية في التربة، وحتى في البيئة العالمية. بيِّن كيف يمكن لقطع الأشجار الشامل أن يؤدي إلى تزايد النترتة وإزالة النترتة، وكيف يمكن لذلك أن يؤثِّر في خواص التربة الحمضية القاعدية، وفي تركيز الأوزون في الستراتوسفير.

9. فيما يلي الخواص الكيميائية لنوعين من تربة فنزويلا السطحية. تنبَّأ بحساسيتهما النسبية للإضافات الحمضية من المطر أو الأسمدة وعلِّل تنبُّؤك.

التربة من	النسبة المئوية في التربة									CEC	التشبع القاعدي
	pH	OC	N	صلصال	Ca	Mg	K	Na	Al	cmol (+) kg^{-1}	%
ماشيكوس	6.0	0.75	0.08	7.2	0.3	1.4	0	0.01	0.1	3.7	44
باريناس	5.6	1.91	0.17	32.6	6.6	0.9	0.5	0.1	1	8.4	96

10. أُثبت في إحدى الدراسات أن التربة التي تُزرع بعد الحراثة العادية تُطلق كربوناً في الجو مقداره $39\,kg\,ha^{-1}$، في حين أن الحراثة الأصغرية (minimum tillage) تجعل نفس المنطقة تأخذ $11\,kg\,ha^{-1}$ من الكربون. علِّل الفرق.

11. تُستعمل طرائق الزراعة القديمة في كامل حوض نهر زائير[12]. علِّق على مغزى الممارسات التالية من حيث كيمياء التربة والخواص المشابهة:

(أ) تُنظَّف الأرض ذات أسمك المزروعات (بالنار) قبل زرع الذرة السكرية (sorghum) والمانيُك (manioc).

(ب) تُزرع عدة محاصيل معاً أو على التتالي في نفس المنطقة، وهذا ما يجعل الأرض مغطاة بالمزروعات مدة طويلة.

[12] Marvin P. Miracle, *Agriculture in the Congo Basin; Tradition and Change in African Rural Economies* (Madison: University of Wisconsin Press, 1967).

(ت) توضع الفضلات المنزلية والأعشاب الجافة والغضة ضمن التربة قبل وبعد الزرع. ويُحرق السماد أحياناً في أفران فوق الأرض ليُستعمل فيما بعد في زراعة محاصيل جذرية من قبيل البطاطا.

(ث) وفي بعض المناطق، تُدعى مجتمعات بدوية (ويُدفع لها مال أحياناً) لإقامة مرابط (زرائب) للحيوانات، وبعد ذلك تُستعمل الأرض للزراعة.

12. لقد انتشرت زراعة الحبوب الهجينة العالية الإنتاجية وأسهمت في زيادة إنتاج الحبوب العالمي. وكان المتطلَّب الإضافي لتحقيق ذلك استعمال كميات كبيرة من الأسمدة لتعزيز مستويات النمو العالية. على سبيل المثال، يمكن على الحصول على إنتاجية للذرة تبلغ $20\,t\,ha^{-1}$ ضمن الظروف الزراعية الجيدة. وقد يتطلَّب هذا إضافة $500\,kg\,ha^{-1}$ من النتروجين بصيغة بولة. احسب كمية الجير ($CaCO_3$) مقدَّرة بــ $kg\,ha^{-1}$ التي تجب إضافتها إلى التربة لمجرد موازنة الحموضة المتولِّدة من هذا السماد، بافتراض النترتة التامة للبولة.

13. يُستعمل الكبريت العنصري أحياناً لتعديل قلوية التربة الغنية بالصوديوم. اكتب معادلة لأكسدة الكبريت وتحويله إلى صيغته المستقرة في الهواء، واحسب مقدار الكبريت اللازم لتعديل الكيلو غرام الواحد من كربونات الصوديوم في التربة.

الفصل التاسع عشر

كيمياء الفضلات الصلبة

(The Chemistry of Solid Wastes)

المواضيع المشمولة

طرائق التخلُّص من الفضلات الصلبة

- أنواع الفضلات الصلبة الجَسِيمة
- الفضلات الصلبة الناجمة عن المناجم وإنتاج المعادن
- الفضلات العضوية
- فضلات المدن المختلطة

تتكوَّن الفضلات الصلبة في أي مجتمع بشري على شكل نواتج ثانوية لأنشطة الحياة العادية والأساسية. ويمكن لهذه الفضلات أن تكون بسيطة كبقايا الطعام ورماد النار وبراز البشر والحيوانات. أما في المجتمعات الحديثة الكثيفة التصنيع، فتتجاوز الفضلات المواد الأساسية كمّاً وتنوُّعاً إلى حد بعيد. فمقادير الفضلات التي تولِّدها الزراعة الكثيفة والصناعة الحديثة مذهلة، مقارنة بالفضلات التي يولِّدها البشر العاديون في مدينة غنية ذات طابع استهلاكي. يتضمن الجدول 1.19 مقارنة بين الفضلات الصلبة الجَسِيمة التي تنتُج من الأنشطة البشرية المختلفة.

الجدول 1.19 مواد الفضلات الصلبة المقترنة بالأنشطة البشرية المختلفة

النشاط البشري	مواد الفضلات الصلبة
إنتاج الغذاء	بقايا نباتية، روث حيواني
استهلاك الغذاء	بقايا طعام، مواد تعليب (ورق، بلاستيك، ألمنيوم، فولاذ، زجاج)، حمأة الصرف الصحي
إنشاءات	مواد بناء، أتربة وأنقاض، رماد ناجم عن توليد الحرارة
نقل	خردة معدنية، مطاط، فضلات إنشاء الطرقات والسكك الحديدية
منتجات استهلاكية	معادن، سيراميك، بوليمرات، ورق، وألياف أخرى

تميِّز العبارة فضلات جَسِيمة (bulk wastes) تلك الفضلات الكبيرة الحجم من الفضلات الكيميائية الأخرى، التي من قبيل الفضلات الصيدلانية وفضلات المشافي والأصبغة والمُضافات الكيميائية التي يجري التخلُّص منها وفقاً لإجراءات رقابة صارمة.

ونستعمل الكلمة فضلات هنا بشيء من التردد. فكل مادة تقريباً، تُهمل وتسمى فضلات، يمكن أن تكون مورداً أيضاً. فطوال التاريخ البشري، وجدت المجتمعات طرائق تستغل بها الفضلات، منها استعمال البقايا العضوية أسمدة، وروث الحيوانات وقوداً، والمواد الخاملة لطمر الحفر. وفي الحقبة الحالية أيضاً، تُبذَل جهود لاكتشاف استعمالات جديدة لمواد استنفدت أغراضها الرئيسية. ونجمت عن ذلك مفاهيم إعادة الاستعمال والتدوير (recycling). وتُبذل جهود أيضاً لتقليل نواتج الفضلات الثانوية بحيث تتقلَّص كمية المواد المتبقية التي يجب التخلُّص منها. وهذا واحد من مجالات الاهتمام بالإنتاج وفقاً لمبادئ الكيمياء الخضراء التي سوف نناقشها باختصار في الفصل الحادي والعشرين.

وسواء، أحصل تقليص أو إعادة استعمال أو تدوير للفضلات أو لم يحصل، فإن ثمة مواد صلبة، تنجم حتماً عن كثير من الأنشطة، يجب التخلُّص منها.

التخلُّص من الفضلات الصلبة الجَسِيمة (Disposal of bulk solid wastes)

على غرار التخلُّص من الفضلات السائلة (المائية) المنزلية والصناعية والزراعية، وذلك بإرسالها إلى تجمُّعات مائية غالباً، يجري التخلُّص أيضاً من كثير من الفضلات الصلبة في مِكبَّات (مزابل) على اليابسة. وتشتمل الفضلات الصلبة على طيف واسع من الأنواع، من روث الحيوانات، مروراً بقمامة المدن وبقايا فولاذ الآليات، حتى مخلفات المناجم. وتحصل تأثيرات كيميائية وفيزيائية متبادلة بين مواد الفضلات والمكوِّنات البيئية، لكن المدة الزمنية التي تحصل ضمنها تلك التفاعلات يمكن أن تكون قصيرة أو طويلة تبعاً لنوع المادة ولدرجة تعرُّضها للعوامل البيئية. أما المكوِّنان البيئيان الهامان اللذان يؤديان دوراً مركزياً في كثير من التفاعلات فهما الأكسجين والماء. وتخضع الفضلات الصلبة إلى أنواع مختلفة من مفاعيل العوامل الجوية، أي نفس المفاعيل المسؤولة عن تكوين التربة. ويمكن لنواتج العوامل الجوية أن تتضمن غازات وسوائل تغدو جزءاً من الجو والبيئة المائية. وفي معظم الحالات، تتبقى مخلفات ونواتج تفاعلات مع طور الفضلات الصلب نفسها، أو تنتقل إلى التربة التي تُرمى عليها الفضلات.

وتُنشر أنواع معينة من الفضلات الصلبة عمداً على مساحة واسعة من الأرض بغية تعظيم درجة مزجها في التربة والتأثير المتبادل معها. ومن أمثلة ذلك المواد الصلبة المحروقة وروث الحيوانات المحوَّلة إلى أسمدة. ويُجرى المزج بحيث تستفيد التربة من المفاعيل الجيدة للمواد الصلبة المضافة إليها.

وبالمقارنة، تُجعل درجة التأثيرات المتبادلة بين بعض الفضلات والتربة أقل ما يمكن. فعلى سبيل المثال، غالباً ما تُرصُّ فضلات المدن معاً وتُغلَّف باستعمال أغلفة تركيبية لعزل القمامة عن الجو والأرض والمياه الجوفية. وبجعل حركة الهواء والماء من الخارج إلى داخل المزبلة أصغرية، تصبح معدلات التفاعل أصغرية أيضاً، وتختلف التفاعلات التي تحصل ضمن المادة المدفونة فيها عن السيرورات المائية المؤكسِدة المعتادة. وقد أعلن أشخاص يقومون بنوع من التنقيب في المزابل القديمة أنهم كشفوا صحفاً دُفنت قبل 80 عاماً وما زالت قابلة للقراءة على نحو ممتاز (المرجع 4 من مراجع الاستزادة).

ونظراً إلى كثرة أنواع المواد الصلبة التي تُرمى في المِكَبَّات، من المفضّل تحرِّي موضوع الفضلات الصلبة في إطار المبادئ العامة. وسوف نستعمل بعض أكثر الأمثلة شيوعاً لتوضيح تلك المبادئ.

النقطة الرئيسية 1.19 ترمى الفضلات الصلبة الجَسيمة بمختلف أنواعها في مزابل على الأرض أو ضمنها بغية التخلُّص منها. وفي بعض الحالات، تُبذَل جهود لعزلها عن التربة، وفي حالات أخرى تُضمَّن فيها عمداً.

1.19 الفضلات الصلبة الناجمة عن المناجم وإنتاج المعادن

(Solid wastes from mining and metal production)

تُعتبر مخلفات المناجم من حيث الحجم والكتلة الفضلات الرئيسية الناجمة عن كثير من عمليات التنقيب. وتغطي هذه الفضلات مئات ألوف الهكتارات من الأرض في شتى أنحاء العالم (الشكل 1.19). ومخلفات المناجم هي الصخور التي تتبقى من عملية استخلاص الفلزات المستخرَجة من المناجم. فتركيز كثير من المعادن الأصلية في الفلزات المعدنية لا يساوي إلا مقداراً ضئيلاً، أي نحو بضعة أجزاء من مليون في حالة الذهب على سبيل المثال، وكثير من الصخور المقترنة به يجب أن يُرمى بعيداً. والطريقة الشائعة للاستخلاص هي التعويم flotation، وهي عملية تتطلب طحن كامل كتلة الفلز المستخرجة طحناً يُعطي جسَيْمات صغيرة تُفصل بالثقالة بمساعدة خافضات توتر سطحي (عوامل تبليل) (surfactants) في طين مائي. وتُرسل المادة المركَّزة، أي المخلفات الفلزية التي تتألف من الجزء الرئيسي من الصخور المستخرجة، بعدئذ إلى مزيد من المعالجة، حيث تُضخ عبر أنابيب إلى بركة كبيرة. وثمة طريقة أخرى غير طريقة التعويم، تُستعمل فيها إجراءات فيزيائية وكيميائية أخرى لتنظيف الفلزات، وذلك تبعاً لطبيعة الفلز المعدني والصيغة التي يوجد بها. وتسمى مادة الفضلات بتسميات مختلفة منها المخلفات أو التوالف أو القاذورات.



الشكل 1.19: سوف يصل عمق مكب مخلفات مناجم كويبرادا هوندا في البيرو إلى 130 متراً، وسوف يمتد على مسافة تساوي 3.9 كيلو متر. وتساوي سعته 530 ألف متر مكعب من مخلفات منجمي نحاس كوايون وتوكويبالا.

ويحصل تصريف مياه المخلفات ذات الحبَيْبات الخشنة نسبياً بسرعة، وتتبقى بعده رواسب تملأ منخفضاً في الأرض أو تُراكَم على شكل تل صنعي. أما الرواسب ذات الحبَيْبات الدقيقة وتلك الأليفة للماء فيمكن ألاّ تجف بسهولة، ولذا تبقى مبلولة جزئياً، أو تحت الماء كلياً أحياناً. ويُترك بعض أنواع المخلفات عمداً مغموراً بالماء في حُفَر للمخلفات.

تتصف خواص المخلفات الكيميائية والفيزيائية بالتغيُّر الشديد تبعاً لطبيعة فلز المعدن والصخرة التي يوجد فيها. وتعتمد المشاكل المقترنة بالتخلُّص من تلك المخلفات على خواص معينة. وفيما يلي سوف نناقش تلك المشكلات باختصار في إطار ثلاث حالات شائعة.

المخلفات غير الضارة (Benign tailings deposits)

في بعض الحالات، تكون المخلفات المعدنية التي تمثِّل الكتلة الأساسية للمخلفات خاملة نسبياً. وتُعدُّ مناجم الألماس في جنوب أفريقيا مثالاً لها. يوجد الألماس هناك على شكل تجمُّعات ضمن "أنابيب" مخروطية، وهي أسافين من الكمبرلايت (kimberlite) محشورة في الصخرة المضيفة. ويتصف الكمبرلايت بتركيبه المتغيِّر، لكنه يتألف عادة من معدنيات نارية مقاومة فائقة المافية (ultramafic) (أي الغنية بالمنغنيز Mg والحديد Fe)، منها الأوليفين ($(Mg,Fe)_2SiO_4$) والبيوتايت ($K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$) والغرانيت (مثلاً $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$) والإلمينايت (ilmenite) ($FeTiO_3$). وتحتوي الأسافين النارية على قشور فيها أحافير مشتقة من رواسب متوضعة سابقاً. وثمة كثير من هذه الأنابيب الغنية بالألماس في مختلف أنحاء جنوب أفريقا، إلا أن المواقع الرئيسية متمركزة بالقرب من كمبرلي وبريتوريا.

وتتألف مخلفات هذه المناجم من شظايا صخرية دقيقة يعكس تركيبها المعدني تركيب صخر الكمبرلايت المضيف. وتلك المعدنيات هي من النوع الذي يخضع إلى تفاعلات كيميائية محدودة جداً وبطيئة جداً فقط، بعد التعرُّض إلى الهواء والماء. ونظراً إلى أنها خاملة نسبياً، يكون تسرب المعدن منها أصغرياً. ونتيجة لذلك لا تسبب تلوُّثاً كيميائياً للتجمعات المائية القريبة منها إلا نادراً.

ومع ذلك، لا تخلو من المشاكل. إذا بقيت تلك المخلفات بدون معالجة على شكل ركام كثيف من المواد الخاملة، فإنها سوف تكون كريهة المنظر، وسوف تمثِّل إثارة الريح لغبارها مشكلة نظافة إضافة إلى مخاطر صحية محتملة. لذا بُذلت جهود حثيثة لتثبيت الركام. وأفضل طريقة للتثبيت عادة هي تغطيتها بنوع مناسب من المزروعات. ولتحقيق ذلك، يجب استقصاء خواصها الفيزيائية والكيميائية بغية جعلها قابلة للزراعة فيها.

تتصف معظم المخلفات بتوزُّع متجانس نسبياً لمقاسات الجسَيْمات التي تقع قيمتها الوسطى في منطقة الرمل أو منطقة الطمي ذي المقاسات الكبيرة (الشكل 1.18). ونظراً إلى أن نسبة المادة العضوية فيها قريبة من الصفر، لا توجد فيها عوامل لربط الجسَيْمات، ولذا لا يوجد في الركام من بنية "التربة" إلا القليل. ونتيجة لذلك تكون نفوذيتها عالية، فيتسرَّب الماء منها بسرعة مع إمكان ضئيل جداً لاحتفاظها به. وعندما تكون المخلفات

غامقة اللون، يكون عكسها للضوء ضعيفاً، وهذا يجعلها تمتص أشعة الشمس بكفاءة، ويجعل درجة حرارتها السطحية عالية جداً أثناء النهار. وهذه العوامل مجتمعة مسؤولة عن هذا الوسط الجاف الحار غير الملائم لزراعة النباتات.

وثمة مشكلة أخرى تخص الزراعة فوق ركام المخلَّفات غير الضارة. فالمخلفات، التي من قبيل تلك التي تنتُج من مناجم ألماس كمبرليت، لا تحتوي على مصادر طبيعية لمغذِّيات النباتات الرئيسية، أي النتروجين والفوسفور والبوتاسيوم والكالسيوم. يُضاف إلى ذلك أن مكوِّنات المخلفات المعدنية خاملة، وهذا يعني أن تحرير مغذِّيات ثانوية وضئيلة المقدار بصيغ متاحة للتناول ليس كافياً لدعم نمو معظم النباتات.

يتمثَّل أحد حلول تلك المشاكل الفيزيائية والكيميائية مجتمعة في إدخال مادة عضوية في الطبقة السطحية من ركام المخلفات. وإلى جانب الاستصلاح العضوي، تُضاف أسمدة كيميائية في وقت الزراعة وبعده. فتعمل المادة العضوية على تحسين المقدرة على الاحتفاظ بالمغذِّيات والماء، ويمكن أن تكون مصدراً لبعض المغذِّيات الأخرى، في حين أن الأسمدة تُتمِّم الإمداد بالغذاء. من دون المادة العضوية، تكون المقدرة على مبادلة الأيونات الموجبة للمادة غير التفاعلية الخشنة الحبَيْبات منخفضة إلى حد أنه إذا لم يتناول النبات الأيونات فوراً تسرَّبت عبر الركام. إن المواد المعقَّدة للمادة العضوية توفِّر مواقع مبادلة أيونات موجبة تحتفظ بالأجناس المغذِّية الموجبة الشحنة. يُضاف إلى ذلك أن جزءاً من المكوِّنات العضوية المعقَّدة ينحل ويعزِّز معدَّل مفاعيل العوامل الجوية الكيميائية. وعندما تتحقق دورة النمو، تحافظ سيرورات سقوط أوراق النبات وتفكُّكها جزئياً على الأقل على محتوى "التربة" من المادة العضوية. وتتقدَّم بعدئذ سيرورة تكوين التربة بمعدل متسارع. ويمكن للمواد العضوية المختلفة، ومنها فضلات المدن وحمأة الصرف الصحي المحوَّلة إلى سماد، على سبيل المثال، أن تكون مواد استصلاح ملائمة. وهذا مثال يبيِّن كيف أن ضم مادتي فضلات معاً يمكن أن يعطي منتَجاً مفيداً.

ترسبات خام الكبريتيد (Tailings from sulfide ore deposits)

تمثِّل المخلفات المحتوية على بضعة أجزاء من مئة من الكبريت أو معدنيات الكبريتيد مشكلات أخرى في وجه استصلاح الأراضي. فمعدنيات الكبريتيد، وخاصة البايرايت FeS_2، موجودة في صخور العديد من الفلزات المعدنية الهامة، ومنها النحاس

والنيكل والرصاص والزنك، وأحياناً الذهب. والكبريتيد موجود أيضاً في ركام الفحم الحجري، وثمة تراكيز كبيرة منه في البقايا الناجمة عن استخراج الفحم. يتضمن الجدول 2.19 تركيب المخلفات المحتوية على الكبريتيد والناجمة عن استخراج الذهب من مناجم جنوب أفريقيا، والموجودة في بقايا منجم الفحم الحجري في بنسلفانيا.

الجدول 2.19 خواص مخلفات منجمين يحتويان على معدنيات كبريتيدية ومعدنيات مقترنة بها(*)

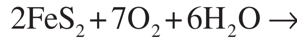
تركيب المخلفات	مخلفات الذهب، وِتووترساند، جنوب أفريقيا	بقايا منجم الفحم الحجري، بنسلفانيا
رمل وحصى (%)	50	67
pH	3.1–2.5	3.3
العناصر الموجودة ($\mu g\ g^{-1}$)		
Mg	110	127
Ca	1400	102
K	15	199
P	13	3
النتروجين الكلي (%)	0.02	0.003
الكبريت الكلي (%)	3.5–1.5	عدة أجزاء من مئة

(*) من المرجع 1 المدرج في نهاية الفصل.

توجد في مخلفات مناجم الذهب والفحم الحجري مشكلات مشابهة لمشكلات البقايا التي عُرِّفت آنفاً بأنها غير ضارة. فمقارنة بالتربة الجيدة، تتصف تلك المخلفات بأنها خشنة الحبَيْبات وفقيرة بالنتروجين والفوسفور والبوتاسيوم والمغذِّيات الأخرى. وهذه الخواص وحدها تجعل منها تحدِّياً من حيث إنشاء غطاء نباتي فوقها. يُضاف إلى ذلك أن ثمة مشكلة كبيرة تنجم عن وجود الكبريت ضمن المخلفات، وهي التوليد الداخلي لحمض الكبريت الذي يجعل قيمة عامل حموضتها منخفضة جداً.

تبدأ التفاعلات التي تولِّد حموضة، والتي ينطوي معظمها على مكوِّن حيوي مكروي، بالبايرايت أو بمعدنيات كبريتية أخرى، وهي من النمط الذي نوقش في الفصل الخامس عشر. ومن التفاعلات التي جرى تحديدها بوضوح ما يلي:

يُؤكسَد الكبريت الموجود في البايرايت أولاً بأكسجين الهواء:



$$2FeS_2 + 7O_2 + 6H_2O \rightarrow$$



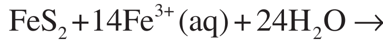
$$2Fe^{2+}(aq) + 4SO_4^{2-}(aq) + 4H_3O^+(aq) \qquad (1.19)$$

وتسبِّب جراثيم تيوباسيللوس فِرُّوأوكسيدانس (Thiobacillus ferrooxidans)، المؤكسِدة للحديد والتي تتحمل الحمض، أكسدة الحديد (II) الذي تحرر في الخطوة الأولى:

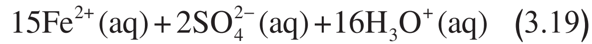


$$4Fe^{2+}(aq) + O_2 + 4H_3O^+(aq) \rightarrow 4Fe^{3+}(aq) + 6H_2O \qquad (2.19)$$

ويعمل الحديد (III) المتكوِّن عاملَ أكسدة ويتفاعل من البايرايت الصلب من دون الحاجة إلى أكسجين جزيئي:



$$FeS_2 + 14Fe^{3+}(aq) + 24H_2O \rightarrow$$



$$15Fe^{2+}(aq) + 2SO_4^{2-}(aq) + 16H_3O^+(aq) \qquad (3.19)$$

فيما يخص التفاعلين 2.19 و 3.19، الخطوة المحدِّدة للمعدل هي أكسَدة الحديد (III) لتكوين الحديد (III). ويُعطي مجموع التفاعلين التفاعل 4.19، وهو نفس التفاعل 1.19. لذا، فإن أخذ التفاعلات الثلاثة معا يعطي سلسلة أكسدة البايرايت الذاتية التسارع:



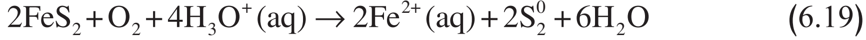
$$2FeS_2 + 7O_2 + 6H_2O \rightarrow 2Fe^{2+}(aq) + 4SO_4^{2-}(aq) + 4H_3O^+(aq) \qquad (4.19)$$

ونظراً إلى أن الحديد (III) المائي يُعطي بروتونات بسهولة، وإذا لم يكن عامل الحموضة منخفضاً جداً (على غرار ما يمكن أن يحصل ضمن ركام المخلفات نفسه وفقاً لما ذُكر آنفاً)، تُعطي أكسدة الحديد (II) ناتجاً صلباً غالباً ما تكون صيغته $Fe(OH)_3$. تُشاهد مخلفات من هذه المادة الصلبة ذات اللون الأحمر البرتقالي غالباً على شكل غطاء على الرواسب حيث تكون الرشاحة قد تسربت إلى الأسفل من المخلفات الشديدة الحموضة:



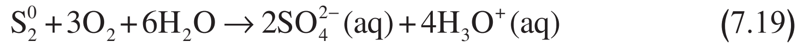
$$4Fe^{2+}(aq) + O_2 + 18H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 8H_3O^+(aq) \qquad (5.19)$$

وقد اقتُرحت آليات أخرى لأكسدة البايرايت[1]، تبدأ إحداها بانحلال الحديد وأكسدة الكبريتيد لتكوين كبريت معتدل:



$$2FeS_2 + O_2 + 4H_3O^+(aq) \rightarrow 2Fe^{2+}(aq) + 2S_2^0 + 6H_2O \qquad (6.19)$$

وتتبع ذلك أكسدة الحديد (II) (التفاعل 2.19 أو 5.19) والكبريت العنصري، وتتوسط في التفاعل الأخير جراثيم تيوباسيللوس تيوأوكسيدانس (Thiobacillus thiooxidans):



$$S_2^0 + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-}(aq) + 4H_3O^+(aq) \qquad (7.19)$$

إن كلاً من هذه التفاعلات (عدا التفاعلين 2.19 و 6.19) هو تفاعل مولِّد للحمض. ويمكن كتابة تفاعلات مشابهة لتلك التفاعلات لمعدنيات كبريتيد أخرى من قبيل البيرّهوتايت (FeS) (pyrrhotite) والشالكوبايرايت ($CuFeS_2$) (chalcopyrite) التي توجد دائماً إلى جانب البايرايت. وخلال عدة سنوات، تتأكسد جميع معدنيات الكبريتيد مولِّدة مقادير هائلة من الحموضة وأيونات الكبريتات. وتكون مقادير الحموضة المتكوِّنة كبيرة إلى حد أن عامل حموضة الرشاحة الصادرة من المخلفات الكبريتيدية يمكن يأخذ قيمة 1 أو حتى أقل. يسمى ماء المسامات الغني بالكبريتات والرشاحة مياه صرف المنجم الحمضية. ونظراً إلى أن هذا المحلول شديد الحموضة، فإنه يجعل المعادن الأخرى قابلة للانحلال، ولذا تكون تراكيز المعادن التي من قبيل النحاس والزنك والرصاص عالية جداً أيضاً. وتزيد هذه العوامل جميعاً من قساوة البيئة تجاه النباتات والحيوانات والنمو الطبيعي للمتعضيات المكروية في ركام المخلفات نفسه وفي التربة والمياه المجاورة التي تصل الرشاحة إليها.

لذا يجب أن تأخذ خطط استصلاح المخلفات المحتوية على الكبريتيد في الحسبان المتطلب الجوهري المنطوي على تخفيض حموضة البيئة. والمعالجة بالجير هي إحدى طرائق الاستصلاح الممكنة، إلا أنه يجب تكرار هذه المعالجة لأن توليد الحمض سيرورة

---

[1] J. A. Kittrick, D. S. Fanning, and L. R. Hossner, eds., *Acid Sulfate Weathering,* SSA Special publication; no. 10 (Madison Wisconsin: Soil Science Society of America, 1982).

مستمرة. وتغطيس المخلفات في بركة ممكنٌ أيضاً لأن هذا يُبقي المعدنيات الكبريتيدية مستقرة بصيغة مُرجَعة. وبرغم تلك الصعوبات، فقد جرى استصلاح المخلفات الكبريتيدية وزُرعت أعشاب وأشجار ذاتية التغذية في بعض مواقعها.

من الجدير بالملاحظة أوجه التشابه بين المخلفات الكبريتيدية وتربة الكبريتات الحمضية المذكورة في الفصل الثامن عشر، فهما تمثلان بيئتين محليتين متميزتين تنجمان عن ظروف تامة الاختلاف.

الطين الأحمر (Red mud)

يُعتبر الطين الأحمر، من بعض النواحي، المشكلة المعاكسة لتلك المقترنة بالمخلفات الكبريتيدية. فالطين الأحمر هو نوع خاص من الفضلات التي تنجم عن إنتاج الألومينا (Al_2O_3) من البوكسايت (bauxite)، وهي خطوة أولية في إنتاج الألمنيوم. في سيرورة باير (Bayer)، يُجعل الألمنيوم (في $Al(OH)_4^-$ أو AlO_2^-) قابلاً للانحلال، وذلك بمعالجة البوكسايت الخام المسحوق الناعم بهدروكسيد الصوديوم المائي المركَّز عند درجة حرارة عالية وضغط متحكَّم فيهما. وتُستعاد الألومينا لاحقاً بعد تعديل المحلول الشديد القلوية. وتحتوي البقايا الصلبة على معدنيات صلصالية وكوارتس وأكاسيد حديد وتيتانيوم غير قابلة للانحلال في الماء. وتتكوَّن مادة الفضلات هذه، المسماة بالطين الأحمر، كيميائياً من نحو 15% من الحديد و15% من الألمنيوم و8% من التيتانيوم و5% من السليكون، إضافة إلى مقادير مختلفة من الصوديوم والكالسيوم غالباً على شكل أكاسيد مميَّهة. ويساوي مقدار الطين الأحمر الناتج نحو 0.5–2 طن للطن من الألمنيوم المنتَج، ويساوي مقدار الطين الأحمر الكلي المنتَج في شتى أنحاء العالم سنوياً نحو 40 مليون طن.

يُضخّ الطين الأحمر من معمل البوكسيت على شكل حمأة لزجة تحتوي على 20–40% من مادة صلبة ذات مجال واسع من مقاسات الجسَيْمات، إلا أن جزءاً كبيراً من تلك المقاسات يقع في المجال ما بين الطمي والصلصال، لذا يحصل الترسب التام لها ببطء شديد. وتضمن نسبة الصوديوم الكبيرة فيها عدم تكتُّل الصلصال وبقائه موزَّعاً تماماً

بصيغة كتيمة. يُضاف إلى ذلك أن الجسَيْمات الصلبة المعلقة استرطابية وتتصف بقابلية جيدة للاحتفاظ بماء الطين. وتؤدي هذه العوامل إلى واحدة من مشكلات الطين الأحمر من حيث أنه لا يجف بسرعة حين الخلُّص منه برميه على الأرض. وإحدى الطرائق المتبعة لتسريع التجفيف هي نشر طبقة رقيقة من الطين فوق مساحة كبيرة وتركها كي تجف، ثم تكرر العملية. وفي أثناء حضول الجفاف، تتكوَّن قشرة من مادة قاسية على السطح فتمنع البخر من الركام الذي تحتها. لذا، ولتحقيق تجفيف أكثر اكتمالاً، تُكسر القشرة دورياً للكشف عن المادة المبلولة التي تحتها. ويمكن تعزيز ترسُّب الجسَيْمات الصلبة أيضاً بإضافة مُقشِّرات هي عادة بوليمرات عضوية تحتوي على مجموعات وظيفة أيونية سالبة من قبيل الكربوكسيلات.

ومشكلة الأطيان الأخرى هي أنها شديدة القلوية. وخلافا لمخلفات المناجم السائلة الحمضية، فإن رشاحة فضلات الألومينا لا تجعل معظم المعادن قابلة للانحلال. لكن الألومينا نفسها هي استثناء بسبب طبيعتها الحمضية–القاعدية. فوفقاً لما رأيناه، تنحل الألومينا في محلول قاعدي من قبيل أيونات الهدروكسي السالبة $Al(OH)_4^-$ (الشكل 3.16). لذا يمكن لتركيز العنصر في الماء الموجود في الطين الأحمر عالياً جداً، وهذا يُسهم، مع طبيعة المحلول القلوية، في سمِّية الرشاحة، وتلك مشكلة لا يمكن حلها إذا انتقلت الرشاحة إلى المياه السطحية أو الجوفية.

وتجعل الخواص الكيميائية والفيزيائية للطين الأحمر مجتمعة من التخلُّص منه في برَك مخلفات مشكلة، ولذا يُجرى استقصاء لطرائق أخرى للتخلُّص منه أو لاستعماله. أما التغطية النباتية فهي ممكنة فقط إذا غُطِّي الركام بطبقة سميكة من التربة أو من رواسب تعزيل الأنهار وما شابهها. وقد لاقى استعمال حمأة الصرف الصحي في علاج المشكلة بعض النجاح أيضاً. ويمكن استعمال بعض الطين الأحمر لصنع لبنات البناء والمنتجات السيراميكية. وقد أُثبت أيضاً أن الطين الأحمر يعمل بكفاءة إلى حد ما عاملَ إزالة للفوسفور في معالجة مياه الفضلات. إلا أنه ليس من بين تلك التطبيقات ما يمكن أن يحل مشكلة ملايين أطنان الطين الأحمر التي تنتُج كل عام، ولذا فإن البحث جارٍ عن طرائق أفضل للمعالجة.

النقطة الرئيسية 2.19 تبعاً لطبيعة المواد، تؤدي مخلفات المناجم وفضلات معالجة المعدنيات إلى عدد من المشكلات الفيزيائية والكيميائية. ويجري تثبيت كثير من ركام المخلفات بالمعالجة بالمغذِّيات ووسائل الاستصلاح الأخرى التي تمكِّن من الزراعة فوق الركام. ويُعدُّ تكوُّن الحمض مشكلة مقترنة بالمخلفات التي تحتوي على معدنيات الكبريتيد، في حين أن ثمة مشكلات قلوية مقترنة بمعالجة فلزات الألمنيوم.

2.19 الفضلات العضوية (Organic wastes)

التخلُّص المباشر من فضلات الحيوانات

(Direct disposal of animal wastes on land)

من الممارسات الزراعية الشائعة في شتى أنحاء العالم استعمال روث الحيوانات لاستصلاح التربة. يُعتبر الروث مصدراً جيداً للمادة العضوية، وهو يحتوي على مغذِّيات أيضاً، أهمها النتروجين والفوسفور والبوتاسيوم. ويختلف تركيب الروث تبعاً لجنس الحيوان في المقام الأول، وعلى نوع طعامه والظروف الأخرى أيضاً. وفيما يخص أجناس المواشي الشائعة، أي البقر والماعز والغنم والخيل والخنزير والدواجن، يبلغ مقدار البراز والبول الوسطي الذي تطرحه يومياً نحو 60 كيلو غراماً لكل 1000 كيلو غرام من الحيوانات. وتبعاً للجنس ونوع الطعام، مرة أخرى، تساوي النسب المئوية لمكونات تلك الفضلات ما يلي تقريباً: 10% مادة صلبة، و0.6% نتروجين، و0.1% فوسفور، و0.3% بوتاسيوم. وتتشابه تراكيز المكوِّنات لمعظم أنواع المواشي، باستثناء الدواجن التي تزيد قيم مغذِّياتها إلى حد على تلك التي للثدييات. إن المادة العضوية والمغذِّيات هي التي تجعل الروث جيداً لاستصلاح التربة. واستعمالها لهذا الغرض ينسجم أيضاً مع ضرورة إعادة بعض المكوِّنات إلى التربة التي أُزيلت منها بالرعي وحصد النباتات.

لكن استعمال روث الحيوانات سماداً يثير قضايا بيئية جمالية، وثمة ما يُقلق من احتوائه على متعضيات مكروية مُمرضة، إضافة إلى قضايا بيئية أخرى ذات صلة بمصير مكوِّنات الروث الكيميائية. فقبل تناول النبات للعناصر المغذِّية، يجب أن تتفكَّك المادة العضوية وتحرِّر المكوِّنات اللاعضوية التي تصبح متاحة للتناول. ولتحفيز التفكُّك،

يُفضَّل أن تكون البيئة غنية بالأكسجين. لكن حتى في الحالات المثالية، يمكن لبعض المغذِّيات أن يبقى بصيغة غير مُمعدَنة إلى ما بعد موسم النمو، ويمكن للتحرير المتأخر لها أن يحصل في أوقات لا توجد فيها نباتات تتناولها، ولا توجد عندئذ وسائل أخرى يمكن شل حركتها بها. وتبعاً لنوع العنصر، ولناقلية التربة للماء، ولخواصها الكيميائية وغير ذلك من الظروف البيئية الأخرى، يمكن لتلك المغذِّيات أن تتسرَّب عبر التربة إلى المياه السطحية أو الجوفية.

انظر في حالة المغذِّيات الرئيسية. يبقى البوتاسيوم بصيغة K^+ في مواقع مبادلة الأيونات الموجبة في مواد التربة التي تتصف بقيم CEC ملائمة. ويبقى الفوسفور بصيغ مختلفة باقترانه بأكاسيد الحديد والألمنيوم المائية أو بصيغ أجناس كالسيوم غير قابلة للانحلال في الماء. إلا أن كثيراً من المشاكل يحصل مع النتروجين. ففي التربة الغنية بالأكسجين، يخضع الأمونيوم المتحرِّر بالمَعدَنة إلى النترتة معطيا النترات بوصفها جنساً مستقراً ترموديناميكياً. ووفقاً لما رأيناه سابقاً، يتصف معظم أنواع التربة بمقدرة ضعيفة على مبادلة الأيونات السالبة، ولذا بمقدرة ضعيفة جداً على التأثير المتبادل مع أجناس النترات السالبة الشحنة. والامتزاز النوعي للنترات ليس كبيراً أيضاً. لذا تتصف النترات بالحركية، والنتروجين الزائد المتحرِّر من الروث غالباً ما ينتهي إلى التجمُّعات المائية. وثمة حالة خاصة تؤدي إلى تسرُّب شديد للنترات تحصل حين وضع الروث ضمن كُدُس غير محمية في العراء في أثناء الشتاء قبل نشرها في بداية موسم الزرع. لا تحتفظ التربة بالنترات المتسربة من الكُدُس، ولا يوجد نبات يتحكَّم فيها حيوياً. لذا يمكن أن تنزل إلى ما تحت مستوى المياه الجوفية. وقد رُصِدت مستويات سامة من النترات في المياه الجوفية في حالات من هذا القبيل. ويمكن لمشكلات مشابهة أن تنشأ بعد نشر الروث فوق التربة. ووفقاً لما ورد في الفصل السابق، يُعتبر تلوُّث المياه السطحية بالنترات في بريطانيا مثالاً لعواقب الاستعمال الخاطئ للنتروجين.

ومع أن تسرُّب الفوسفور والبوتاسيوم أقل شيوعاً، إلا أنه يمكن لهذين العنصرين أن يُصبحا متحركين بالتأكُّل ونقل جسَيْمات الروث الجافة. وقد أشرنا من قبل إلى أن الملوِّثات التي تأتي من مصادر غير نقطية، وخاصة الملوِّثات الفوسفورية، تمثِّل المساهم الرئيسي في فرط التغذية في بعض تجمُّعات المياه السطحية.

يمكن للإدارة السليمة للفضلات الحيوانية أن تُقلِّص التلوُّث الكيميائي للماء الذي ينجم عنها. وتتضمن الإدارة الصحيحة الأخذ في الحسبان لعوامل من قبيل نوع التربة وميل الأرض والتسريب والعلاقة بدورات وأحواض الماء الطبيعية. ويجب تحديد مقدار الروث الذي يُنشر فوق منطقة معينة بحيث يساوي نحو 30 طناً للهكتار كل سنة. يُضاف إلى ذلك أن حالة الروث، من حيث كونه مبلولاً أو جافاً حين نشره فوق التربة، هامة أيضاً. يكافئ نشر 30 طن من الروث فوق هكتار واحد من التربة تزويده بفضلات جديدة على نحو مستمر من بقرتين أو أربع أو خمس خنازير. يُضاف إلى ذلك أنه بغية ضمان امتصاص أعظمي من قبل النبات للسماد، تجب زراعة النبات فور نشر الروث. وحيثما زُرعت مزروعات تتطلب الكثير من الغذاء، من قبيل الذرة، تتضاءل فرص التسرُّب أو الفقد بالماء الجاري. وتُعدُّ "خطط إدارة المغذِّيات" المفصلة مكوِّناً هاماً من مكوِّنات التخطيط للزراعة الحديثة العالية الكثافة. إنه لمن الشائع أن تكون ثمة آلاف الخنازير، أو عشرات آلاف الدواجن، محشورة في حيز مغلق صغير في مزرعة. ويمكن للفضلات التي تتولَّد في مثل هذه الحالات أن تكون مكافئة لفضلات مدينة صغيرة، والتخلُّص منها من دون تخطيط مناسب يمكن أن ينطوي على عواقب كارثية.

وثمة مشكلات ملوحة في فضلات الحيوانات أيضاً. يمكن لنسبة الأملاح الكلية (كلور القلي وعناصر الأرض القلوية) أن تكون كبيرة وأن تصل إلى ما بين 1 و10% من الكتلة الجافة. لذا يمكن لتراكيزها في الرشاحة أن تكون عالية، وفي بعض الحالات مفرطة، وأن تنطوي على مفاعيل ضارة لنمو النبات أو لجودة المياه الجوفية. أما ترتيب التراكيز النسبية للأيونات الرئيسية الموجبة فهو: كالسيوم > بوتاسيوم > مغنيزيوم > صوديوم. وهذا الترتيب مشابه للترتيب الذي يُلاحَظ غالباً في الأيونات الموجبة الموجودة في مواقع المبادلة، ولذا لا يُخل بالتوازن الأيوني الطبيعي. أخيراً، التركيز الكلي للملح هو الذي يولِّد مخاطر الملوحة. ووفقاً لما هو متوقَّع، تكون هذه المشكلات أشد وطأة في المناطق الجافة من العالم.

التحويل إلى سماد عضوي (Composting)

فيما يخص التخلُّص من الفضلات الصلبة العضوية الجَسِيمة، فإن تحويلها إلى سماد يوفِّر عدداً من المزايا المغرية. والتحويل إلى سماد هو سيرورة تخضع فيها المواد العضوية الصلبة إلى عملية تفكيك لإنتاج مادة شبه دُبالية مستقرة نسبياً. وتتصف تلك

السيرورة بأنها حيوية مكروية وتقوم بها مجموعة من المتعضيات المكروية الهوائية، منها الجراثيم والأكتينوميسيتات والفطريات. وتُجرى عملية التحويل إلى سماد عادة على المستوى الصناعي ضمن ظروف متحكَّم فيها بعناية. وبإيلاء مراقبة الجودة الاهتمام الملائم، يمكن للمنتَج أن يكون ملائماً لاستصلاح التربة من حيث كونه مصدراً للمادة العضوية ولكميات صغيرة من المغذِّيات الأساسية. والمتطلب الرئيسي من ذلك المنتَج وجود نسبة كربون إلى نتروجين (C:N) ملائمة في المادة التي يجري تحويلها إلى سماد. ومن الضروري أيضا ألاّ يحتوي المنتَج النهائي على مكوِّنات ضارة من قبيل المعادن العالية التركيز التي يمكن أن تكون سامة، والكيماويات العضوية والعوامل المُمْرِضة.

ومع أن سيرورة التحويل إلى سماد عضوي يمكن أن تكون بسيطة، فإن التحكُّم الدقيق بظروفها ضروري لضمان تركيب سريع وفعال لمنتَج مستقر. والعوامل التي تجب مراعاتها هي:

- طبيعة المادة العضوية المستعملة لإنتاج السماد.
- الحاجة إلى التحكُّم في الظروف البيئية للسيرورة، ومنها درجة الحرارة والتهوية الجيدة وتوفُّر الماء.
- المدة اللازمة لإنتاج سماد عضوي ناضج مستقر.

تتصف تفاعلات التحويل إلى سماد عضوي بأنها هوائية من حيث الجوهر، وذلك على غرار سيرورة الحمأة المفعَّلة المستعملة في معالجة مياه الفضلات. تنمو في هذه التفاعلات متعضيات مكروية هوائية تُنتِج ثاني أكسيد الكربون وكتلة حيوية. وتُحوِّل في هذه السيرورة أيضاً مكوِّنات أخرى من المادة العضوية إلى أجناس أكثر استقراراً مشابهة للمواد الدُّبالية. وتتطلب المتعضيات المكروية الماء والأكسجين، ولذا يجب إبقاء السماد رطباً، وفي نفس الوقت، جيد التهوية، ويُجرى ذلك برشه بالماء حين الضرورة، مع درء ارتصاصه وهزه ميكانيكياً كي يدخل الهواء فيه. ونتيجة لكون تفاعلات التفكُّك ناشرة للحرارة، سوف ترتفع درجة حرارة السماد. يجب السماح بوصول درجة الحرارة حتى 50–60 درجة مئوية كي يحصل التفكُّك بمعدل سريع نسبياً. ومع أن التهوية ضرورية، إلا أنه يجب تجنب التهوية المفرطة بالهز كي لا تضيع الحرارة المتولِّدة داخلياً. ويجب أن تصل درجة الحرارة النهائية إلى 60 درجة مئوية، وأن تبقى كذلك عدة ساعات أو أياماً

لضمان القضاء التام على المتعضيات والإنزيمات المُمْرضة، إضافة إلى زيادة معدل التفكُّك.

إن وجود نسبة كربون إلى نتروجين ملائمة في المادة الخام ضروري للتحكُّم في معدل ومدى تفاعلات التحويل إلى سماد عضوي. والنسبة الكبيرة تعني أن النتروجين غير كاف للنمو المثالي للمتعضيات المكروية. في تلك الحالة، يكون التفكُّك غير كامل والسماد غير ناضج، وتكون ثمة نواتج تفكُّك ثانوية من قبيل حمض الخل والحمض البروبيوني (البروباني) (propionic) وحمض الزبدة المتعدد، وجميعها سامة للنبات. يُضاف إلى ذلك أنه حين إضافة سماد غير ناضج إلى التربة، يحصل مزيد من التفكُّك. فتستهلك المتعضيات المكروية غيرية التغذية التي تقوم بالتفكيك نتروجين التربة، وتحرم النبات منه. من ناحية أخرى، إذا كانت نسبة الكربون إلى النتروجين منخفضة جداً، تحرَّر النتروجين الفائض بتفاعلات نترتة ليعطي أمونيا يمكن أن تكون سامة. يُضاف إلى ذلك أن الأمونيا تأخذ الأكسجين في أثناء النترتة، ويؤدي هذا، مع نسبة الكربون العضوي الكبيرة المتأصلة، إلى بيئة مُرجِعة (pE منخفضة) وحمضية (pH منخفضة).

تساوي القيمة المثلى لنسبة الكربون إلى النتروجين نحو 30، وأفضل طريقة للتحكُّم فيها هي الانتقاء الصحيح للمكوِّنات ذات النسبة العالية من المواد الصلبة (نشارة الخشب، القش، الورق) وتلك ذات النسبة المنخفضة (بقايا الطعام، الروث). ويمكن أيضاً، إذا اقتضى الأمر، إضافة تربة أو سماد آزوتي غير عضوي لخفض نسبة الكربون إلى النتروجين. يتضمن الجدول 3.19 نسبة الكربون إلى النتروجين في مواد مختلفة تُستعمل في الأسمدة.

ويتضمن الجدول 4.19 مجالات نسب العناصر الموجودة في الأسمدة وقيمها الوسطى. تمثِّل المادة العضوية معظم كتلة السماد، وكثير منها يكون بصيغة مواد شبه دُبالية غنية بالنتروجين. وتُعطي المجموعات الوظيفية، وخاصة الحموض الكربوكسيلية، السماد إمكانات كبيرة من مواقع المبادلة. وتحتل تلك المواقع الأيونات الموجبة المعروفة، مع عناصر ثانوية أيضاً. وتكون نسبة المعادن الضئيلة الأثر فيها غالباً أكبر كثيراً على أساس كتلي منها في معظم أنواع التربة (قارن الجدول 4.19 بالجدول 8.18). ويُعتبر كثير من المعادن الضئيلة الأثر مغذِّيات ثانوية، ووجودها يمكن أن يزيد من جودة السماد.

لكن وجودها ووجود معادن أخرى بمقادير زائدة يمكن أن يجعل السماد ساماً للنباتات والحيوانات التي تتناوله.

الجدول 3.19 نسب الكربون إلى النتروجين في مواد الفضلات العضوية(*)

	نسبة الكربون إلى النتروجين
المواد ذات نسبة النتروجين العالية	
قصاصات العشب	1:19
حمأة الصرف الصحي (معالَجة)	1:16
بقايا طعام	1:15
روث البقر	1:20
روث الخيل	1:25
المواد ذات نسبة الكربون العالية	
أوراق الأشجار والنبات	1:80–40
لحاء الأشجار	1:130–100
الورق	1:70
الخشب ونشارة الخشب	1:700–300

(*) Cornell Cooperative Extension, T. Richard, <http://compost.css.cornell.edu/Factssheets/FS2.html

الجدول 4.19 مكوِّنات عيّنات مختارة من السماد على أساس الكتلة الجافة(*)

(%)	C	N	P	K	Ca	Mg	Na	S
القيمة الوسطى	31	1.1	0.27	0.26	4.0	0.3	0.3	0.2
المجال	40–27	1.8–0.51	0.6–0.15	0.97–0.07	−1.2	0.6–0.08	0.67–0.2	0.6–0.2
عدد العينات	4	6	6	6	7.5	5	4	5
					5			
(mg kg^{-1})	Cu	Ni	Mn	Zn	Hg	Pb	Cd	Cr
القيمة الوسطى	230	110	500	930	4.5	600	7	220
المجال	630–100	190–0.76	600–400	1650–500	5–4	900–9	100–0.04	270–2
عدد العينات	6	3	3	6	2	4	5	4

(*) X-T. He, S. J. Traina and T. J. Logan, “Chemical Properties of Municipal Solid Waste Composts,” *Journal of Environmental Quality*, vol. 21 (1992), pp. 318-329.

ويتصف السماد العضوي بمزايا عدة من حيث تحسينه للتربة. وتنطبق هذه المزايا على استعماله في استصلاح مخلفات المناجم أيضاً. وأهم تلك المزايا هي أن نسبة المادة العضوية الكبيرة يمكن أن تحسِّن الخواص الفيزيائية للتربة الغنية بالرمل أو الغنية بالصلصال. وفي نفس الوقت، تزيد المادة العضوية مقدرة التربة على مبادلة الأيونات الموجبة. إلا أنه يجب الانتباه دائماً إلى إمكان وجود السمية بسبب المعادن الضئيلة الأثر، أو في حالات معينة بسبب الملوِّثات العضوية.

حمأة الصرف الصحي (Sewage sludge)

رأينا في مناقشتنا لمعالجة مياه الفضلات أن السيرورة تنتهي بناتجين هما الماء المعالَج الذي يُرسل عادة إلى بحيرة أو نهر، وحمأة الصرف الصحي. وكان يجري التخلُّص من الحمأة بطرائق مختلفة منها الرمي في البحر أو المزابل، أو الحرق، إلا أن الطريقة الشائعة والهامة للتخلُّص منها هي استعماله لتحسين التربة الزراعية أو تربة الغابات.

تكون حمأة الصرف الصحي في البداية طيناً مكوَّناً من مواد صلبة بنسبة كتلية كلية تساوي نحو 1%، إضافة إلى الماء. وهي عضوي التركيب من حيث المبدأ، لكنها تحتوي أيضاً على مكوِّنات لاعضوية كان بعضها موجوداً أصلاً في مياه الصرف الصحي، ويأتي بعضها الآخر من مخثِّرات قائمة على المعادن تُضاف في أثناء المعالجة. ويختلف تركيب الحمأة اختلافاً كبيراً تبعاً للمصدر، ويتضمن الجدول 5.19 قيماً شائعة لعناصر رئيسية وثانوية في عيّنات من الحمأة. وتتصف مجموعة من العناصر المدرجة في الجدول بأنها مغذِّيات، وتوحي، مع المادة العضوية، بأن حمأة الصرف الصحي يمكن أن تُستعمل سماداً عضوياً محسِّناً ممتازاً للتربة. ويوجد النتروجين فيها بصيغ حرة ومركَّبة، ويكون نحو ربعه حتى نصفه بصيغتي الأمونيا والنترات. ويوجد الباقي على شكل مكوِّنات بنيوية لجزيئات عضوية. أما نسبة المغذِّيات الكبيرة فيه فهي إلى حد ما أعلى من تلك التي في معظم أنواع السماد العضوي. وتزيد الحمأة أيضاً من نسبة المادة العضوية في التربة بنفس الطريقة التي يزيدها بها السماد العضوي أو روث الحيوانات أو السماد الأخضر (green manure). ولذا تُحسِّن من بنية التربة ومن احتفاظها بالماء إلى جانب تزويدها بمقادير صغيرة، لكن هامة، من المغذِّيات الضرورية.

الجدول 5.19 القيم الوسطى لنسب العناصر الرئيسية والثانوية في حمأة صرف صحي من سبع ولايات أمريكية(*)

المادة	النسبة المئوية	العنصر	النسبة ($mg\ kg^{-1}$)
الكربون العضوي	30.4	Al	4000
النتروجين الكلي	2.5	Cu	850
NH_4-N	0.13	Ni	190
NO_3-N	0.019	Mn	200
الفوسفور الكلي	1.8	Zn	1800
الكبريت الكلي	1.1	Pb	650
البوتاسيوم	0.24	Cr	910
الصوديوم	0.12	Cd	20
الكالسيوم	3.8	Hg	6
المغنيزيوم	0.46	Fe	8000

(*) من المرجع 2 المدرج في نهاية الفصل.

إلا أن كثيراً من الحمأة الناتجة من مياه الصرف الصحي في المدن تحتوي على تراكيز عالية نسبياً من العناصر غير المغذِّية. وتكون تراكيز هذه العناصر أيضاً، في كثير من الحالات، أعلى من تراكيزها في السماد العضوي. وقد يكون بعضها ساماً للنباتات وللحيوانات التي تتناول تلك النباتات. ويمكن لسوائل الفضلات الصناعية أن تكون مصدراً لتراكيز عالية من المعادن السامة، مع أن التطورات التقانية والتشريعية في كثير من بلدان العالم قضت على هذه المشكلة. ويمكن للمنازل أن تكون مصدراً رئيسياً لها أيضاً. فالرصاص والنحاس والزنك تتسرَّب جميعاً من التمديدات الصحية المنزلية، خاصة إذا كان الماء طرياً. وكثير من السلع الاستهلاكية، ومنها المنظفات القائمة على الفوسفات، تضيف مقادير صغيرة من المعادن إلى مياه الصرف الصحي.

والحمأة الهوائية هي الحمأة التي تأتي مباشرة من منظومة تهوية، من قبيل مُهوِّي محطة الحمأة المفعَّلة. يؤدي الهضم الهوائي المديد للحمأة إلى أكسدة ذاتية للكتلة الحيوية التي جرى تركيبها. أما الحمأة غير الهوائية فتنتُج بعد خضوع حمأة المهوِّي إلى تفاعل إضافي بدون وجود هواء، بغرض إنتاج الميثان. وقد نوقشت هذه السيرورات في الفصل السادس عشر.

تُستعمل الحمأة إما طيناً يحتوي على 1% مواد صلبة، أو جافاً جزئياً بنسبة ماء منخفضة جداً. وحين استعمالها في أرض زراعية، يجب مراعاة ما يلي:

- الابتعاد عن أماكن السكن والآبار
- الابتعاد عن تجمُّعات المياه السطحية بقدر كاف، مع أخذ ميل الأرض ونفوذية التربة في الحسبان
- تجنب تطبيقها على التربة الضحلة حيث تكون القاعدة الصخرية قريبة من السطح
- ترك مدة بين نشر الحمأة على التربة وزراعة خضار معينة، لأن بعض المتعضيات المكروية المُمْرِضة يمكن أن تكون قد نجت من عملية المعالجة.

وتتطلب الاحتياطات المتعلقة بالمعادن، التي يُحتمل أن تكون سامة، عدم استعمال الحمأة مع التربة العضوية، والتربة ذات عامل الحموضة المنخفض، والتربة التي تحتوي على تراكيز عالية من المعادن. إن جميع التطبيقات الموصى بها لاستعمال الحمأة تأخذ في الحسبان نسب المعادن فيها. وتحدِّد مجموعة من التوصيات أنه يجب أن يكون ثمة نتروجين كاف في الحمأة مقارنة بمقدار المعدن الذي يمكن أن يكون ساماً. ويُعبَّر عن ذلك بالقيمة الصغرى لنسبة التركيز:

النتروجين بصيغة الأمونيا والنترات ÷ المعدن

التي يجب أن تتحقَّق كي تكون الحمأة مقبولة.

المثال 1.19 **خواص الحمأة المقبولة**

تحتوي حمأة على 0.28% نتروجين (أمونيا ونترات)، و $3.3\,\text{mg kg}^{-1}$ سلينيوم. أما نسبة النتروجين إلى السلينيوم الصغرى المقبولة فقد حُدِّدت بـــ 500. هل الحمأة مقبولة وفق هذا المعيار؟

$$0.28\% = 2.8\,\text{g kg}^{-1} = 2800\,\text{mg kg}^{-1}$$

إذن، تساوي نسبة النتروجين إلى المعدن في هذه الحمأة:

$$2800\,\text{mg} \div 3.3\,\text{mg} = 850$$

ولما كان $500 < 859$، كانت الحمأة مقبولة وفقاً للمعيار المحدَّد للسلينيوم.

ويُحدِّد معيار آخر عواملَ سمِّيةٍ نسبيةٍ لأكثر العناصر الضئيلة الأثر وفرة في الحمأة. وفي بريطانيا، تُوزن السمِّية بمكافئات لسمِّية الزنك، حيث يُعطى للنحاس وزن يساوي 2، وللنيكل وزن يساوي 8. وفي 75% من الحالات تقريباً، وُجد أن هذه العناصر الثلاثة هي أعلى العناصر احتمالاً من حيث الإسهام في السمِّية، ولذا يجب ألا تتجاوز المقادير التي تُضاف منها إلى التربة $560\,\mathrm{kg\,ha^{-1}}$ (مقاسة بالمكافئ من الزنك) على مدى 30 عاماً.

المثال 2.19 **معدلات استعمال الحمأة المقبولة**

تحتوي حمأة على $920\,\mathrm{mg\,kg^{-1}}$ من الزنك، و $540\,\mathrm{mg\,kg^{-1}}$ من النحاس، و $60\,\mathrm{mg\,kg^{-1}}$ من النيكل. حدِّد مقدار الحمأة الذي يمكن وضعه في التربة.

تركيز الزنك المكافئ يساوي $1\times920+2\times540+8\times60 = 2480\,\mathrm{mg\,kg^{-1}}$

$$= 2480\,\mathrm{mg\,kg^{-1}}$$

لاحظ أن الواحدة $\mathrm{mg\,kg^{-1}}$ تكافئ $\mathrm{g\,t^{-1}}$. إذن، تحتوي الحمأة على:

$$2480\,\mathrm{mg\,kg^{-1}} = 2480\,\mathrm{g\,(Zn\,eq)\,t^{-1}}$$

أما الحدُّ الموصى به للزنك أو مكافئاته فيساوي:

$$560\,\mathrm{kg\,(Zn\,eq)\,ha^{-1}} = 560\,000\,\mathrm{g(Zn\,eq)ha^{-1}}$$

لذا يكون الحدُّ الأعظمي الموصى به لاستعمال الحمأة:

$$\frac{5.60\times10^{5}\,\mathrm{g\,(Zn\,eq)\,ha^{-1}}}{2480\,\mathrm{g\,(Zn\,eq)\,t^{-1}}} = 225\,\mathrm{t\,ha^{-1}}$$

تبعاً لهذا المعيار، تساوي الكمية العظمى من الحمأة التي يمكن تطبيقها على هكتار واحد من الأرض على مدى 30 عاماً 225 طناً.

ووفقاً لما هو متوقَّع، فإن صيغة معظم المعادن المضافة إلى الحمأة هي صيغة عضوية أصلاً، مع أن بعضها يمكن أن يكون مقترناً بأطوار معدنية ناجمة عن مواد تربة وصلت إلى مياه الفضلات. توجد المعادن الضئيلة الأثر في التربة مقترنةً بطيف واسع من الأجناس، منها مواد عضوية، ومعدنيات كربونات، وأكاسيد حديد وألمنيوم، وتوجد أيضاً متضمَّنةً في شبكة سليكات. وتتحرَّر معادن الحمأة المقترنة بمواد عضوية عندما تتفكَّك المادة العضوية في الحقل، ويتحد معظمها بعدئذ مع بعض الأطوار الصلبة الأخرى الموجودة في التربة. لذا يكون المعدن صعب الانتقال ويبقى عادة في الطبقات العليا من التربة حيث يمكن للنباتات أن تتناوله، أو يتراكم فيها مع مرور الوقت.

ولا توجد مشكلات ملوحة عادة في استعمال حمأة الصرف الصحي. فمعظم الملح المنحل يذهب مع السائل المائي الناتج من المعالجة، ولا تحتوي الحمأة على تراكيز كبيرة لأملاح منحلة فيها.

ومن المفاهيم اللافتة استعمال مادتَيْ فضلات معاً بطريقة مفيدة بيئياً، وفقاً لما بيَّناه في مثال استعمال حمأة صرف صحي لتحسين مخلفات المناجم. فقد أكَّدنا أن مخلفات المناجم غالباً ما تكون ضعيفة الاحتفاظ بالماء والمغذِّيات ومواقع المبادلة التي تحمل المغذِّيات. أما الحمأة، فهي غنية بالمادة العضوية، وتحتوي على الأقل على كميات صغيرة من كثير من المغذِّيات. لذا فإن تطبيقها على مخلفات المناجم (ثمة حاجة عادة أيضاً إلى مغذِّيات رئيسية إضافية من قبيل النتروجين والفوسفور) يوفِّر كثيراً مما تحتاج إليه تلك المخلفات. وقد أوُصي بهذا النهج لمعالجة بقايا فلز النحاس[2]، واستُعملت شجيرات وأعشاب محلية في إجراءات تغطية المخلفات بالنباتات، وتحسَّن النمو النباتي كثيراً في البقايا حينما أضيفت الحمأة. إلا أن هذه الفكرة الخلاقة لا تخلو من المشاكل. فتناول النبات لبعض العناصر الهامة الضئيلة الأثر، الموجودة في مخلفات المناجم وفي الحمأة، أدى إلى ظهور تلك العناصر بمكيات كبيرة في أوراق الشجيرات. وهذا يعني أنه لا يمكن استعمال تلك المخلفات، في هذه الحالة وحالات كثيرة أخرى، لزراعة محاصيل للاستهلاك البشري والحيواني.

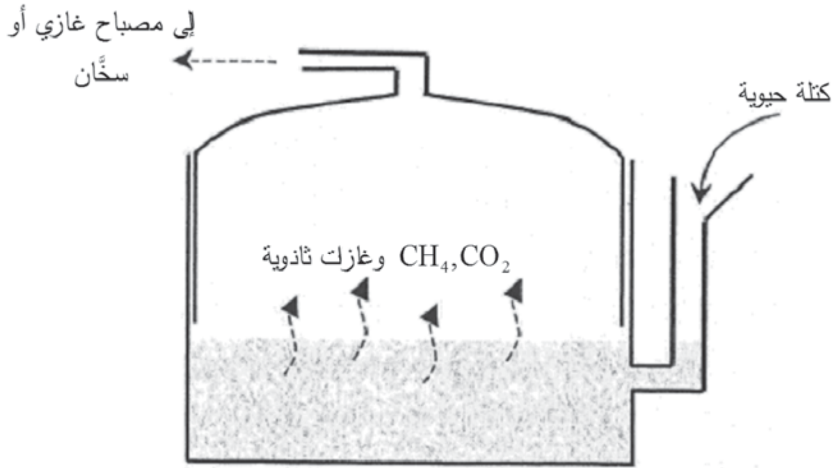
---

[2] B. R. Sabey, R. L. Pendelton, and B. L. Webb, "Effect of Municipal Sewage Sludge Application on Growth of Two Reclamation Shrub Species in Copper Mine Spoils," *Journal of Environmental Quality*, vol. 19 (1990), pp. 580-586.

تركيب محدود النطاق لغاز حيوي (Small-scale biogas synthesis)

على غرار الهضم اللاهوائي لحمأة الصرف الصحي، يمكن تركيب الغاز الحيوي في المنزل بسيرورة بسيطة نسبياً وتُستعمل صناعياً. تُستغل في تركيب الغاز الحيوي فضلات عضوية، خاصة روث الحيوانات، لتوليد منتجَيْن هما غاز قابل للاحتراق وحمأة عضوية مترسبة.

أما الغاز فهو مزيج من الميثان وثاني أكسيد الكربون، وهو وقود نظيف الاحتراق وسهل الاستعمال في كثير من التطبيقات، خصوصاً الطبخ والتدفئة. ويمكن لمادة الحمأة المتبقية أن تتصف بخواص الروث الأصلية الجيدة، وهذا ما يجعلها ملائمة لتحسين التربة. يُري الشكل 2.19 تصميماً بسيطاً لمولِّد غاز حيوي واسع الانتشار في المناطق الريفية في جميع أنحاء العالم.



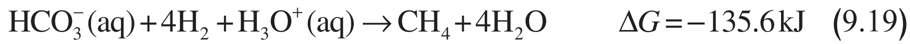
الشكل 2.19: مولِّد غاز حيوي بسيط.

يُعتبر توليد الغاز الحيوي سيرورة لاهوائية معقدة يمكن تجزئتها تخيُّلياً إلى ثلاث خطوات جميعها يتضمن وساطة جرثومية. الخطوة الأولى هي جعل الكتلة العضوية الصلبة، المكوَّنة في المقام الأول من سكريات متعددة وبروتينات وشحوم، قابلة للانحلال في الماء وحلمهتها، حيث تتفكَّك لتعطي سكريات وحموضاً أمينية وغليسرول وحموضاً

دهنية. وعندما تنحل، تعمل الجزيئات الصغيرة ركائزَ لتفاعلات تُعطي حمض الخل وأجناس كربونات وهدروجين، ويتحوّل المركّبان الأخيران جزئياً إلى طور غازي وفقاً لقانون هنري. وتتكوَّن أيضاً مقادير صغيرة من مواد أخرى، من قبيل أجناس الكبريتيد والأمونيا، وتبقى مركّبات مقاومة حيوياً نسبياً[3] (biorefractory)، منها حموض عطرية ودهنية، بدون تفاعل في هذه المرحلة. وأخيراً، يحصل تركيب حيوي للميثان بواسطة تفاعلات يشارك فيها الهدروجين والأمونيا لتحقيق مزيد من إرجاع أجناس الخلاّت والكربونات وفقَ ما يلي:



$$CH_3COO^-(aq) + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-(aq) \qquad \Delta G = -31.0\,kJ \qquad (8.19)$$



$$HCO_3^-(aq) + 4H_2 + H_3O^+(aq) \rightarrow CH_4 + 4H_2O \qquad \Delta G = -135.6\,kJ \qquad (9.19)$$

وتكون النتيجة النهائية مزيجاً غازياً يحتوي على الميثان وثاني أكسيد الكربون بوصفهما المكوِّنين الرئيسيين، إضافة إلى مقادير صغيرة من الهدروجين والأمونيا وكبريتيد الهدروجين. وتقع نسبتا مزج الميثان وثاني أكسيد الكربون عادة في المجال 60–70% للميثان و30–40% لثاني أكسيد الكربون. ويعتمد مقدار الحرارة الذي يولِّده هذا الغاز على نسبة مكوِّنيْه. فإذا كان معظم المادة الداخلة إلى مولِّد الغاز الحيوي سلُّلوزياً، تنتُج نسبة عالية من ثاني أكسيد الكربون، في حين أن الشحوم والبروتينات تزيد نسبة الميثان.

يجب التحكُّم في ظروف التفاعل بدقة بغية استمثال إنتاج الغاز ليكون ذا محتوى حراري كبير. ويجب أن يكون عامل حموضة مزيج التفاعل ضمن المجال 6.5–8.5. أما القلوية المسموح بها فهي متغيرة، إلا أنها يمكن أن تصل إلى 14000 ppm من كربونات الكالسيوم. ويجب أن تكون درجة الحرارة ضمن المجال 20–60 درجة مئوية، لأن درجة الحرارة المثلى للجراثيم الأليفة للحرارة المعتدلة تساوي نحو 35 درجة مئوية، وتلك التي للجراثيم الأليفة للحرارة العالية تساوي نحو 55 درجة مئوية. وفي الشتاء، أو في حالة الرغبة في جعل التفاعل يحصل عند درجات حرارة أعلى، قد تكون ثمة حاجة إلى بعض الغاز الحيوي المتولِّد لتوفير حرارة إضافية للتفاعل، وهذا ما يقلِّص مردود الإنتاج. وثمة

---

[3] أي مقاومة للتفكيك الحيوي.

حاجة إلى النتروجين أيضاً لدعم أنشطة المتعضيات المكروية، ولذا تُعتبر نسبة الكربون إلى النتروجين في المادة المُدخَلة إلى المفاعل على درجة من الأهمية. ووفقاً لما ذُكر سابقاً في هذا الفصل، فإن القيمة المثلى للنسبة اللازمة لتحويل المادة العضوية إلى سماد تساوي نحو 30 أو أقل قليلاً. يتضمن الجدول 3.19 المواد التي تقارب نسبها القيمة المثلى. فالخشب، حتى لو كان مقطَّعاً قطعاً ضئيلة، ليس ملائماً لأنه يحتوي على نسبة خَشَبين (كربون) عالية ومساحة سطح فعالة صغيرة نسبياً، ونسبة الكربون إلى النتروجين فيه تقع ضمن المجال 50 حتى 400، تبعاً لنوع الخشب. وتساوي تلك النسبة في البول 0.8. لذا فإن المزيج القريب من المثالي يحتوي على فضلات حيوانات مخفَّفة بالقش، على غرار ما يحتويه مزيج الفرشة التي ينام عليها البقر.

إن إنتاج الغاز الحيوي مغرٍ بيئياً لأن الوقود الناتج نظيف الاحتراق. فانبعاثات الكبريت منه قليلة، ومشكلة انبعاثات الجسَيْمات المعلقة معدومة تقريباً. وتحتوي الحمأة المتبقية على معظم النتروجين والفوسفور والبوتاسيوم والمغذِّيات الأخرى الموجودة في الكتلة الحيوية الداخلة إلى المفاعل. وهي غنية بالمادة الحيوية التي تصل نسبتها إلى 30% من قيمتها الأصلية، والتي تتكوَّن من مواد مقاومة حيوياً ذات صلة بالخشَبِين، إضافة إلى مكوِّنات خلوية جرثومية. وحين إضافة هذه الحمأة النظيفة الرائحة إلى التربة، تُزوِّدها بالمغذِّيات إضافة إلى كونها مصدراً لمادة عضوية تحسِّن خواص المبادلة الفيزيائية والكيميائية في التربة.

تمثِّل هذه السيرورة حلاً وسطاً بين استعمال الفضلات وقوداً فقط أو محسِّناً للتربة فقط. وبناء على الأرقام المتداولة، يمكن تلخيص مفعول هذا الحل الوسط وفقاً للمبين في المثال 3.19.

المثال 3.19 **المزايا البيئية لطرائق التخلُّص من الكتلة الحيوية الزراعية**

- باستعمال القيم الوسطى لتركيب الكتلة الحيوية، يوفِّر الطن الواحد منها (وزن مادة جافة) المحوَّلة إلى سماد حين إضافتها إلى التربة مباشرة المقادير التقريبية التالية من المغذِّيات: 6 kg نتروجين، و 1.5 kg فوسفور، و 3 kg بوتاسيوم.

- وباستعمال بيانات الجدول 6.8، يُنتِج الطن الواحد من الكتلة الحيوية نحو 1.5×10^{10} J من الطاقة حين حرقه.

- وحين تحويل الكتلة الحيوية إلى غاز حيوي وحمأة، وتبعاً للظروف، يُعطي الطن الواحد منها 200–700 متر مكعب من الغاز الحيوي. وإذا كانت نسبة الميثان إلى ثاني أكسيد الكربون الناتجين في الغاز تساوي 65:35، فإن محتوى الغاز الحراري يساوي ثلثي محتوى الميثان الصافي (الجدول 6.8)، أي $2/3\times3.7\times10^{7}=2.4\times10^{7}\ \mathrm{J\,m^{-3}}$. ويساوي محتوى الغاز الكلي من الطاقة حينئذ ما بين 4.8×10^{9} و 1.7×10^{10} J، مع كون القيمة الصغيرة هي المرجَّحة في كثير من الحالات. وتتبقى من التفاعل حمأة تحتوي على 300 kg من الكتلة الحيوية الأصلية الصلبة لاستعمالها في تحسين التربة.

النقطة الرئيسية 3.19 تنطوي البقايا العضوية النباتية والحيوانية على قيمة من حيث كونها محسِّناً للتربة ومصدراً للطاقة. وثمة خياران مرغوب فيهما بيئياً للتخلُّص منها، أحدهما هو تحويلها إلى سماد عضوي يُطبَّق على التربة، أو تحويلها إلى وقود غازي. وفي الحالة الأخيرة، يمكن تطبيق الحمأة المتبقية من التفاعل على التربة.

3.19 فضلات المدن المختلطة (Mixed urban wastes)

تتكوَّن قمامة المدن من خليط معقد من كثير من المواد، وتختلف طبيعة الخليط كثيراً تبعاً للظروف. ففي البلدان ذات الدخل العالي، تحتوي مكبَّات القمامة الشائعة على طيف واسع من الفضلات العضوية والورق والزجاج والمعادن والبلاستيك. ويتضمن الجدول 6.19 مجالات تراكيب جرى تحديدها في خمس دراسات لنفايات من مدن في الولايات المتحدة.

الجدول 6.19 تركيب نفايات صلبة جرى تحديدها في عدة دراسات في الولايات المتحدة(*)

	القيمة الوسطى (%)	المجال (%)
فضلات طعام	8.8	22.8–8.0
فضلات فناء الدار (عشب، نباتات طفيلية، أوراق أشجار.. إلخ.)	19.8	28.2–11.0
فضلات أخرى	8.9	16.2–7.8
المادة العضوية الكلية	39.0	50.8–28.8
مطبوعات	5.2	7.3–3.1
كرتون	7.0	10.8–6.2
خليط من الورق	21.8	32.7–5.6
الورق الكلي	35.0	48.7–14.9
معادن حديدية	5.1	7.5–3.2
ألمنيوم	1.2	1.6–0.3
معادن أخرى	0.2	0.7–0.2
المعادن الكلية	6.0	9.0–4.9
بلاستيك	7.3	9.4–7.0
زجاج	5.0	8.3–2.4
مواد لاعضوية أخرى	5.3	12.2–1.9
مجموع البلاستيك والزجاج والمواد اللاعضوية الأخرى	18.0	27.3–16.1

(*) Philip O'Leary and Patrick Walsh, "Introduction to Solid Waste Landfills," (Course Material for C240-A180 Solid Waste Landfills, a correspondence course from the Solid and Hazardous Waste Education Center, University of Wisconsin, Madison).

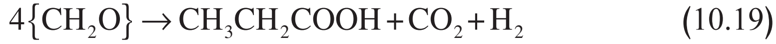
تنطوي كل المواد الواردة في الجدول على قيمة من حيث محتواها من المغذِّيات والطاقة، ومن حيث كونها مصدراً لاستعادة المعادن وغيرها من الفضلات. ولهذا السبب، جزئياً، عمدت المجتمعات الغنية في السنوات الأخيرة إلى البحث عن طرائق لاستغلال مواد النفايات. فالورق والكرتون والزجاج والفولاذ والألمنيوم وأنواع البلاستيك المختلفة

تُزال من القمامة قبل رميها في المزابل، ثم تُعالج بطرائق مختلفة وتُدوَّر لتأخذ صيغاً جديدة. وفي الدول المنخفضة الدخل، التدوير ليس ظاهرة جديدة، فقد كانت ثمة أسواق لكثير من المواد المستعملة عبر التاريخ، واتُّبعت طرائق مختلفة لجمعها وإعادة استعمالها وتدويرها.

رمي القمامة في المزابل (Landfilling)

يُعتبر رمي قمامة المدن في مِكبٍّ صحيٍّ أحد طرائق التخلُّص منها. ويمكن لرمي القمامة في المِكبَّات أن يلي إزالة المكوِّنات التي سوف تُحوَّل إلى سماد عضوي أو سوف تُدوَّر، ويمكن استعمال المكبَّات للتخلُّص من الرماد بعد عملية حرق للقمامة. وفي كثير من الحالات، يحصل التخلُّص من الفضلات بعملية وحيدة الخطوة، هي إلقاؤها كلها مباشرة في المِكَب. لذا، وحماية للصحة العامة ولأسباب جمالية، يجب ألاّ يكون موقع المِكَب بالقرب من التجمُّعات السكانية. من ناحية أخرى، يجب الأخذ في الحسبان للجوانب الاقتصادية المتعلقة بنقل القمامة إلى المِكَبات، ولذا يجب ألاّ تكون بعيدة جداً. ولتعظيم مقدار القمامة الذي يمكن رميه في أي مِكَب، تُرصُّ النفايات عادة، بآلات ثقيلة غالباً، لجعلها كتلة كثيفة أصغر حجماً. فماذا يحصل في هذا الخليط من المواد الصلبة العالية التركيز؟

تحتوي المزابل عادة على مقادير هائلة من المواد العضوية القابلة للتفكُّك، منها فضلات الطعام والخشب والورق وغيرها من الألياف، إضافة إلى كثير من المواد الخاملة. ويمكن لبعض المواد العضوية أن يتبقى الفضلات التي تُرمى في المزبلة بعد سيرورة الفصل أو التحويل إلى سماد. وتقوم بتفكيك المادة العضوية متعضيات مكروية. وبوجود الأكسجين الذي يعمل قابلاً للإلكترونات، تحصل تفاعلات الأكسدة المعتادة، بحضور عوامل وسيطة مختلفة، لتعطي في النهاية ثاني أكسيد الكربون والماء وغيرهما من النواتج الثانوية. ويتحول النتروجين إلى نترات. لكن في المِكبَّات الشائعة، يمنع ارتصاص القمامة نفاذ الهواء إلى كامل كتلتها، وتُصبح البيئة داخلها سريعاً لاهوائية. وتؤدي الخطوة الأولى من التفكُّك اللاهوائي إلى تكوين حموض عضوية صغيرة الكتلة المولية، إلى جانب أجناس الكربونات وغاز الهدروجين. ومن التفاعلات الممكنة التي تبدأ بجزيء كربوهدرات عام التفاعل التالي:



$$4\{CH_2O\} \rightarrow CH_3CH_2COOH + CO_2 + H_2 \qquad (10.19)$$

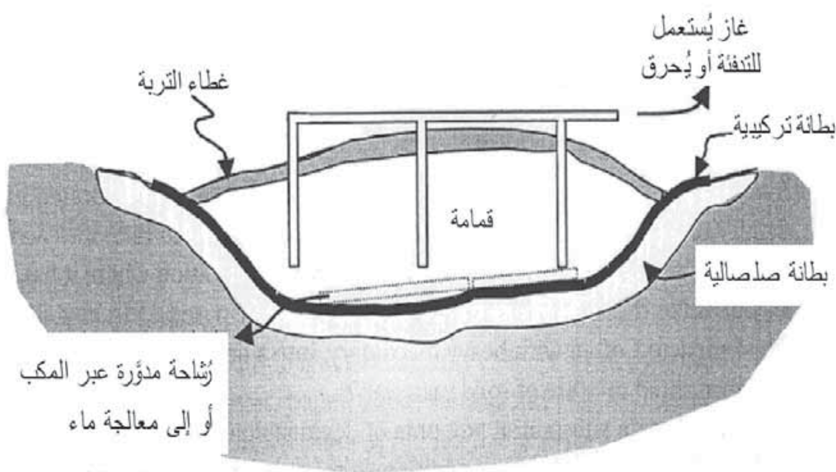
في هذه المرحلة، تنخفض قيمة pH في الرشاحة الموجودة في المِكب إلى نحو 4.5، وهذه قيمة منخفضة إلى حد يكفي لجعل بعض المعادن قابلة للانحلال في الماء. والكالسيوم والمغنيزيوم هما أكثر أيونات المعادن شيوعاً في الرشاحة في هذه المرحلة. وعند قيمة عامل الحموضة المنخفضة تلك، لا تعمل الجراثيم المنتِجة للميثان بكفاءة، ويحصل قليل من التخمُّر. لكنْ في النهاية، تُهيمن الجراثيم المنتِجة للميثان، ويُصبح التخمير سيرورة التفكيك الرئيسية التي تؤدي إلى تكوين الميثان وثاني أكسيد الكربون بنسبة مولية (وحجمية) تساوي 1:1:



$$2\{CH_2O\} \rightarrow CH_4 + CO_2 \qquad (11.19)$$

تشابه هذه السيرورات سيرورة إنتاج الغاز الحيوي المنزلية، وتكون نسبة الميثان الناتج أعلى هنا أيضاً حين تفكيك البروتينات والدهون. إن المِكَب "المتوسط" يولِّد هذه الغازات بنسب مولية متساوية تقريباً.

بافتراض أن التفاعل 11.19 هو تفاعل التفكيك الوسطي، سوف ينتُج 370 متراً مكعباً من الميثان من طن واحد من الفضلات. ونظراً إلى أن الفضلات المختلطة الشائعة تحتوي على نحو 75% من المادة العضوية القابلة للتفكُّك، وإلى أن التفكُّك لا يكون كاملاً البتة، فإن كميات الميثان التي تتولَّد فعلاً قريبة من ربع تلك القيمة (أي نحو 100 متر مكعب). ومع ذلك يُعدُّ هذا مصدراً ثميناً للطاقة يمكن أن يُستعمل لتدفئة المنازل المجاورة، أو لتوفير الطاقة لمصنع، أو غير ذلك من الأغراض الأخرى. والميثان هو غاز احتباس حراري قوي أيضاً، وهذا سبب آخر لمنع انبعاثه في الجو ولجمعه واستعماله وقوداً. لذا تتضمن منظومات جمع الميثان الهندسية في المِكَب (الشكل 3.19) إحكام إغلاقه لمنع تسرب الغاز عبر التربة المحيطة، وتركيب أنابيب لنقله إلى حيث يمكن خزنه أو استعماله. ويتطلب إحكام الإغلاق بطانة بوليمرية صنعية ومنظومة تغطية.

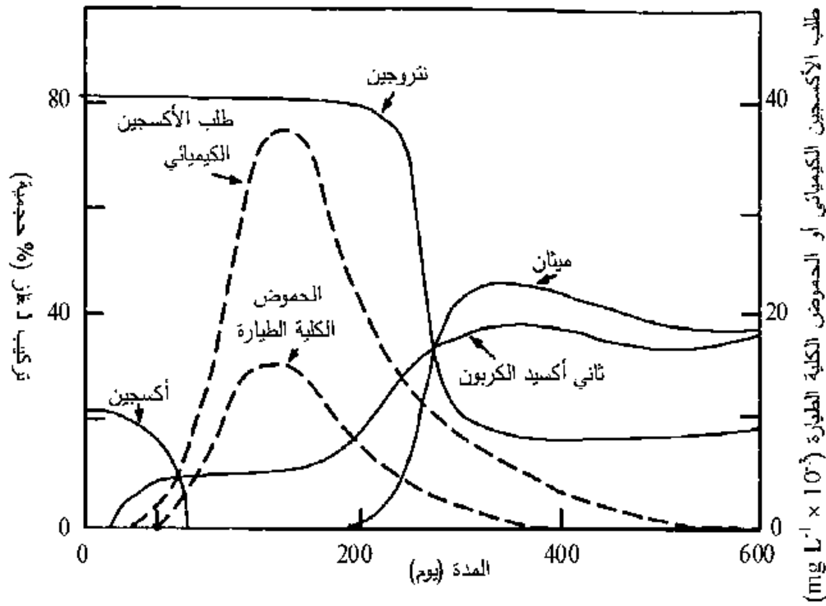


الشكل 3.19: مِكَب جيد التصميم لفضلات مدينة.

لا يحصل التفكُّك بنظافة ليعطي نواتج غازية فقط. بل إن رشاحة سائلة تتكوَّن أيضاً ويتغير تركيبها مع تغير مراحل التفكُّك المذكورة آنفاً. يتضمن الشكل 4.19 أكثر مما يُعبِّر عنه التفاعلان 10.19 و11.19 البسيطان، ويبيِّن سلسلة من تلك التغيرات إلى جانب التغيرات التي تحصل في تركيب الغاز وإنتاجه على مدى سنتين. وبعد اكتمال طور التفكُّك الهوائي، تُنتِج السيرورات اللاهوائية الأولية رشاحة ذات محتوى كبير من المادة العضوية يُعبِّر عنها منحني طلب الأكسجين الكيميائي في الشكل. وينجم طلب الأكسجين الكيميائي في المقام الأول عن تكوُّن حموض عضوية بالتفكُّك اللاهوائي. ويمكن للمحلول ذي عامل الحموضة المنخفض القيمة عند هذه النقطة أن يحل بعض المعادن، ومنها المعادن السامة، ويمكن أن يحتوي أيضاً على تنوع واسع من الأجناس العضوية المقاومة. لذا من الضروري احتواء الرشاحة، وتقوم بذلك بطانة تركيبية مع بطانة صلصالية تحتها (الشكل 3.19). وتوجِّه منظومة لتجميع السوائل الرشاحة إلى أخفض نقطة ضمن الموقع حيث يمكن ضخها إلى السطح لتدويرها عبر المِكب أو إرسالها لمزيد من المعالجة. وفي بعض الحالات، تُجرى المعالجة في محطة لمعالجة مياه الفضلات حيث تُضاف رشاحة المِكب إلى تيار ماء الدخل.

سؤال فرمي

قدِّر مساحة الأرض اللازمة لاحتواء كل القمامة الصلبة المتولِّدة في مدينتك (أو في مدينة مجاورة) في غضون الخمسين سنة القادمة. افترض أن رمي القمامة في المِكَب هو الخيار الوحيد للتخلُّص منها.



الشكل 4.19: تغيرات تركيب الغازات (الخطوط المستمرة) والرشاحة (الخطوط المتقطعة) على مدى سنتين في المِكَب. يُحدَّد طلب الأكسجين الكيميائي باستعمال حمض الخل، ويصل الحجم الكلي للغاز الناتج في المكب إلى قيمته العظمى بعد نحو 380 يوماً. رُسم الشكل اعتماداً على شكل في:

P. G. Pohland, J. T. Derien, and S. B. Ghosh, "Leachate and Gas Quality Changes during Landfill Stabilization of Municipal Refuse," paper presented at: *Proceedings of the 3rd International Symposium on Anaerobic Digestion*, edited by R. L. Wentworth (Cambridge, MA: Dynatech, 1983), pp. 85-201.

الحرق (Incineration)

يُعتبر حرق incineration النفايات بديلاً لرميها في المِكبَّات ذا مزايا مغرية. ومن تلك المزايا أنه يوفِّر وسيلة فعالة لاستعادة معظم الفضلات، وهو وسيلة للتخلُّص من الفضلات يمكن إنشاؤها في منطقة مجاورة مباشرة للتجمُّع السكاني. من ناحية أخرى، يُقلِّص الحرق حجم الفضلات إلى حدٍّ يجعل مساحة الأرض اللازمة للتخلُّص من النواتج النهائية صغيرة جداً. يُضاف إلى ذلك أنه يلغي المشكلات المقترنة بتوليد الميثان والرشاحة اللذين يتولدَّان في المِكبَّات. لكن برغم مزاياه الكبيرة، فإنه ينطوي على مشكلات بيئية كبيرة أيضاً.

من المفيد أولاً تحرِّي عواقب الحرق البيئية بمعاينة مسألة توليد الطاقة. ذكرنا أن مِكَبّاً عادياً يمكن أن يولِّد نحو 100 متر مكعب (4500 مول) من الميثان من طن واحد من القمامة. وحين حرق الميثان الناتج يحصل التفاعل التالي:



$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H = -890.3\,\text{kJ mol}^{-1} \quad (12.19)$$

لذا فإن طناً واحداً من القمامة يمكن أن يُعطي $4500 \times 890300 = 4.0 \times 10^9$ J من الطاقة بافتراض وجود منظومة فعالة لجمع الغاز.

وفيما يخص حرق طن القمامة مباشرة بدلاً من ذلك، فإن نحو 85% منها يكون قابلاً للاحتراق (المقدار القابل للاحتراق أكبر إلى حد ما من ذاك الذي يتفكَّك في المِكَب بسبب احتوائه على البلاستيك الذي يستغرق تفكُّكه مدة طويلة). باستعمال صيغة الكربوهدرات العامة هنا أيضاً، تُعطى معادلة تفاعل الاحتراق بـــ:



$$\{CH_2O\} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad \Delta H = -440\,\text{kJ mol}^{-1} \quad (13.19)$$

في هذه الحالة، يحتوي الطن الواحد من القمامة على $(1\times10^6)/30$ مولا من $\{CH_2O\}$ ولذا يُولِّد طاقة حرارية مقدارها:

$$(1\times10^6 \times 0.85 \times 440000)/30 = 1.2\times10^{10}\,\text{J}$$

أي إن ثمة ربحاً قدره ثلاثة أضعاف في استعادة الطاقة حين اللجوء إلى الحرق المباشر مقارنة بحالة استخلاص الميثان من المِكَب واستعماله وقوداً.

إلا أن ثمة عواقب بيئية يجب النظر فيها. ففي أثناء الحرق، يتحوّل معظم المادة العضوية إلى ثاني أكسيد الكربون والماء. وتبعاً لطبيعة القمامة وظروف الاحتراق، تتولَّد غازات أخرى أيضاً منها ثاني أكسيد الكبريت ومركبات أكاسيد النتروجين ومواد هدروكربونية عطرية متعددة الحلقات ومواد عضوية مُكلوَرة، ويمثِّل بعض هذه المواد مصادر للقلق البيئي خصوصاً. وسوف نقول شيئاً فيما بعد عن بعض المواد العضوية المُكلوَرة الخطرة.

صحيحٌ أن الحرق يُقلِّص كتلة قمامة المدن المختلطة كثيراً، إلا أنه لا يلغيها كلياً، فهو يُخلِّف أيضاً بقايا صلبة على شكل رماد. وينبعث بعض هذا الرماد (أقل من 1% عادة) على شكل رماد طائر عبر مدخنة المحرقة. ويمكن لمحرقة تعالج 20 طناً من القمامة في الساعة أن تحرِّر نحو 2–10 كيلو غرام في الساعة من الرماد الطائر. ويتبقى في قعر المحرقة جزء كبير من المخلفات الصلبة (أكثر من 99%) على شكل رماد بعد اكتمال الاحتراق. ومن الممكن تقنياً جمع جزء كبير من الرماد الطائر، وذلك باستعمال التقانة المذكورة في الفصل السادس. ويجب التخلُّص من هذا الرماد والرماد المتبقي في قعر المحرقة اللذين لكل منهما مشكلاته الخاصة به.

فيما يخص المعادن، فإن جزءاً على الأقل من المعادن المتطايرة، ومنها الكادميوم والرصاص والزئبق، يتبخر وينبعث من مدخنة المحرقة، في حين أن العناصر المقاومة للحرارة تبقى ضمن رماد المحرقة. إلا أن مصير المعادن ليس بسيط الوصف. فتطايُر المعدن يعتمد على صيغته وعلى طبيعة المواد الأخرى الموجودة ضمن القمامة، وعلى ظروف عمل المحرقة.

خُذ الرصاص مثلاً، فهو عنصر موجود في مواد القمامة التي من قبيل الدهانات والبطارية التالفة وغيرها. يجب عدم حرق هذه المواد أبداً، لكن إذا لم يُبذل جهد كاف لاستبعادها، فإن من المؤكد تقريباً أن يبقى بعضها ضمن القمامة التي سوف تُحرق. يبدأ الرصاص Pb^0 بالتطاير على نحو ملحوظ عند $1000^\circ C$، وتتحقَّق درجة الحرارة هذه عادة في حجرة الحرَّاق الإضافي في المحرقة. ولذا فإن بعض الرصاص على الأقل يتحرَّر بصيغته العنصرية في الطور البخاري. وإذا كان الفرن يعمل ضمن ظروف تفكيك حراري محدودة الأكسجين (ظروف إرجاعية)، تحوّل الكبريت إلى كبريتيد (S^{2-}) يتفاعل مع الرصاص لتكوين كبريتيد الرصاص (II). ويُصبح هذا المركَّب شديد التطاير عند

$1000^{\circ}C$. وضمن ظروف الأكسدة، أي بوجود مزيج احتراق غني بالهواء، يتحوَّل بعض الرصاص إلى أكسيد الرصاص (II). وهذا الأكسيد أكثر تطايراً من كلٍّ من معدن الرصاص أو كبريتيد الرصاص (II). ويحصل انبعاث كبير للرصاص أيضاً بوجود مركَّبات تحتوي على الكلور في القمامة، أهمها هو الكلور المتعدد الفينيل polyvinyl chloride PVC الكثير الاستعمال. يتصف التفاعل الذي يعطي كلور الرصاص (II) بأنه سريع، ويتصف هذا المركَّب بأنه شديد التطاير إلى حد أن اختفاء الرصاص يحصل بسرعة ويكون وكاملاً. ويمكن للمعادن الأخرى أن تدخل في تفاعلات مميزة لها، إلا أن وجود الكلور يعزِّز تبخر المعادن في معظم الحالات.

وبعد مغادرة وحدة الحرَّاق والانتقال إلى المراكِم، تبرد الغازات ويحصل مزيد من التحوُّلات في المعادن المتبخرة. وإحدى الإمكانات التي تحصل هي أن أجناس المعدن سوف تكوِّن نوى متجانسة تتكتل معاً وتنمو لتصبح معلَّقات جوية مستقرة. والإمكان الآخر هو أن المعدن بصيغته الحرة أو المركَّبة سوف يتكاثف على سطوح جسَيْمات رماد أخرى مقاومة للحرارة. ويمكن لدخول المعدن ضمن المعلقات أن يحصل بطريقة ثالثة يتفاعل فيها المعدن عند سطوح الجسَيْمات الأخرى عوضاً عن التكاثف عليها.

ومن الممكن الاستفادة من هذه الآلية الأخيرة في تصميم وسيلة لإزالة المعادن بكفاءة من غازات المراكِم. فقد اختبر أوبِروي Uberoi وشادمان[4] Shadman مقدرة مُمْتصِزات صلبة متنوعة على التقاط الرصاص المنبعث ضمن غاز في محاكٍ لمدخنة في مفاعل مخبري. أُبقيت فرشة المُمتصِز عند درجة حرارة مرتفعة لضمان بقاء الرصاص في طور البخار حين مروره عبر هذه المادة. ووُجد أن الألومينا والكاولينايت، من بين مواد أخرى، يتصفان بكفاءة جيدة في إمساكهما بالرصاص بتفاعل من النوع التالي:



$$Al_2O_3 + PbCl_2 + H_2O \xrightarrow{SiO_2} PbO \bullet Al_2O_3 + 2HCl \qquad (14.19)$$

لا يمكن استخلاص الرصاص، المرسَّب بهذه الطريقة على تلك المُمتصِزات، بواسطة الماء، وذلك خلافاً للمعدن الذي يتكاثف لتكوين المعلَّقات بدلاً من أن يتفاعل.

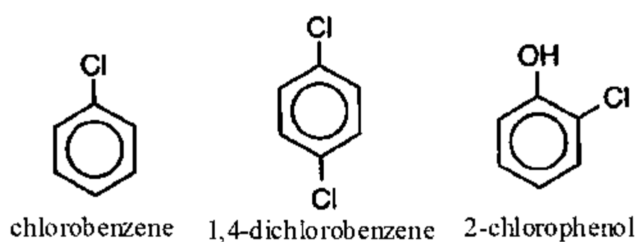
---

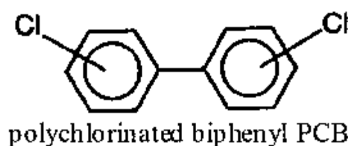
[4] M. Uberoi and F. Shadman, "Sorbents for the Removal of Lead Compounds from Hot Flue Gases," *American Institute of Chemical Engineers Journal*, vol. 36, no. 2 (February 1990), pp. 307-309.

يُعتبر جمع الرماد الطائر من محارق المدن أو أمكنة الاحتراق الأخرى مسألة على درجة عالية من الأهمية. فمقاسات معظم الرماد الطائر تقع ضمن المجال PM_{10} (مجال الجسَيْمات التي تقل أقطارها عن 10 مكرونات)، ويمكن أن يحتوي ذلك الرماد على معادن بتراكيز مختلفة. وتكون المعادن التي هي أشد تطايراً، ومنها الكادميوم والنحاس والرصاص والزنك، مركَّزة جداً. فقد وُجِد الرصاص والزنك بمستويات بين 1 و10% في الجسَيْمات المعلَّقة. ونظراً إلى تكاثف هذه المعادن على سطوح المعلَّقات، كانت متاحة للتفاعلات الفيزيولوجية بسهولة، ولجعلها قابلة للانحلال في الماء. ولهذا السبب صُنِّف الرماد الطائر على أنه مادة خطرة في بعض التشريعات ومَنِع رسمياً التخلُّص منه في المكبات.

لقد أكَّدنا خطورة وجود المعادن في الانبعاثات الغازية والرماد الطائر. والملوِّثات العضوية هامة جداً أيضاً. وأكثر المركَّبات المثيرة للقلق هي المواد العضوية المُكلوَرة ومنها بنزِنات الكلور (chlorobenzens CB) وفينولات الكلور (chlorophenols CP) وثنائيات الفينيل المتعددة الكلوَرة (polychlorinated biphenyls PCB) والفورانات (furans PCDF) والدايوكسينات (dioxins PCDD). يُري الشكل 5.19 أمثلة لبعض المركَّبات المكلوَرة، ويمثِّل كلٌّ من هذه المركَّبات فئة تتميَّز بدرجات ومواضع تعويض كلوري مختلفة. وقد جرى إيضاح ذلك باستعمال البنية العامة لثنائيات الفينيل المتعدد الكلوَرة PCBs. وإجمالاً، ثمة 209 مُجانساً congener ممكناً لثنائي الفينيل المتعدد الكلوَرة، وتبعاً لمصادره، تُهيمن مُجانسات معينة. وتتصف مركَّبات الــ PCBs بالسمِّية إلى حد ما، ويمكن أن تكون مسرطنة قليلاً. وكلما كانت كلوَرة الــ PCB أعلى ازدادت سمِّيتها. لقد كانت ثنائيات الفينيل المتعددة الكلوَرة كيماويات صناعية هامة في تطبيقات عدة، خاصة العوازل السائلة في التجهيزات الكهربائية الثقيلة. لكن بسبب سمِّيتها، جرى الحد من إنتاجها. ومع ذلك بقي الكثير مما أُنتِج سابقاً في قيد الاستعمال. يمكن تفكيك الــ PCBs بطرائق متنوعة، لكن عندما تصل إلى المِكَبّات والمحارق الشائعة، يمكن أن تحصل انبعاثات منها بصيغة رشاحة أو غاز.

يتضمن الجدول 7.19 لائحة ببعض خواص مركَّبات الــ PCBs التي تحتوي على ذرة واحدة، أو أربع أو ثماني ذرات كلور في بناها. ثمة معلومات جيدة في الجدول من جهة أنه يُري أن ضغط البخار وقابلية الانحلال في الماء وقابلية التفاعل تتناقص جميعاً تناقصاً هائلاً مع ازدياد نسبة الكلور.







الشكل 5.19: بعض المركَّبات العضوية المكلورَة التي وُجدت في الرماد الطائر. لقد أُعطيت صيغة عامة للــ PCBs، واعتُبرت الصيغة 2,3,7,8-tetrachlorodibenzoparadioxin مركَّباً مرجعياً للدايوكسينات عموماً.

الجدول 7.19 خواص الــ PCBs ذات المحتوى المختلف من الكلور(*)

عدد ذرات الكلور	Cl (%)	P_v (P_a)	S (aq) (g L^{-1})	$t_{½}$		
				هواء	ماء	تربة
1	18.8	2.5−0.9	5.5−1.2	أسبوع	8 أشهر	سنتان
4	48.6	0.002	0.043−0.01	شهران	6 سنوات	6 سنوات
8	68.8	0.00002	0.000001	6 سنوات	6 سنوات	6 سنوات

(*) P_v ضغط البخار عند 25 درجة مئوية، S (aq) قابلية الانحلال في الماء، $t_{½}$ عمر النصف التقريبي في البيئات المختلفة.

ويُري الشكل 5.19 أيضاً مثالين للـــ PCDDs وPCDFs. ثمة كثير من المجانسات لهذه المركَّبات، وبصفها مجموعة، تسمى عادة دايوكسينات وفورانات. وهي ليست منتجات صناعية بمعنى الكلمة، بل تتكوَّن وتتحرَّر بكميات صغيرة في أثناء احتراق المواد العضوية المحتوية على الكلور التي من قبيل لدائن الكلور المتعدد الفينيل PVC. والـــ PCBs هي نفسها مواد أولية، والدايوكسين المركَّب منها أكثر سمِّية من الـــ PCB الأصلي.

وخلافاً للمعادن التي لا تتحرَّر إلا إذا كانت موجودة أصلاً في القمامة، فإن كثيراً من المركَّبات العضوية يمكن أن تتكوَّن في المحرقة من مواد عضوية أخرى. ومن الواضح أن الكلور ضروري لتكوين المواد العضوية المكلورَة. وهو متوفِّر بصيغ عضوية متنوعة وفي بعض البوليمرات أيضاً، ومنها سلع كلور متعدد الفينيل.

وتقل التراكيز الكتلية للمركَّبات العضوية في الرماد كثيراً عن تراكيز المعادن. وفيما يخص المواد المكلورَة يمكن للتركيز الأعظمي في الرماد الطائر أن يصل إلى $1 \mu g\, g^{-1}$ لكل جنس على حدة. ونظراً إلى خاصية التطاير المتأصلة فيها، تكون مقاديرها في رماد قاع المحرقة قليلة جداً. فهذه المركَّبات تتحرَّر بداية في الطور البخاري أو تُمتَز على جسَيْمات الدخان والغبار. وإذا لم تَزل حينما تكون في المراكِم، انتقلت إلى الجو حيث يمكن أن تتكاثف أو تتحد مع مكوِّنات أخرى معلَّقة فيه. وفي النهاية، تهبط على شكل متساقطات جافة، أو تجرفها الأمطار لتتوضَّع على التربة أو الماء، أو على سطوح النباتات.

إن قابلية الدايوكسينات والمركَّبات المكلورَة الأخرى للانحلال في الماء محدودة جداً. فمعامل توزُّع الأوكتانول والماء K_{OW} للـــ TCDD الثنائي والثلاثي والسباعي والثماني يساوي نحو 10^6-10^7، وقيمة K_{OM} تساوي 1.4×10^4. ولذا تنزع هذه المركَّبات إلى التوزُّع في التربة، وعلى وجه الخصوص، عندما تحتوي على نسبة كبيرة من المواد العضوية. وتشير اختبارات التسرب إلى قابلية انحلال مهملة، برغم أن كميات صغيرة جداً من مركَّبات أصغر و/أو أكثر استقطاباً من قبيل فينول الكلور أو بنزن الكلور توجد منحلة. فإذا وُضع الرماد على سطح الأرض، تبقى المركَّبات المكلورَة ضمن الـــ 15−30 سنتيمتراً العليا عادة. وفي معظم الحالات، تحصل حركتها الشاقولية والجانبية ضمن ماء المسامات بواسطة مادة عضوية أو غروانات تربة موزَّعة، لا ضمن محلول حقيقي.

ووفقاً لما أشرنا إليه في الفصل السادس عشر، تُعتبر المواد الهدروكربونية العطرية المتعددة النوى PAHs فئة أخرى من المركَّبات العضوية التي تنبعث من سيرورات الاحتراق، ومنها حرق القمامة الصلبة. توجد الــ PAHs في كل من الرماد الطائر ورماد القعر بتراكيز تقع عادة ضمن المجال $100\text{-}1000\,\text{ng}\,\text{g}^{-1}$. وعلى غرار المركَّبات المكلوَرة، تتصف بألفة شديدة مع المواد العضوية تعبِّر عنها قيم K_{OW} الخاصة بها والتي تقع في المجال $10^{4}\text{-}10^{7}$. هذا يعني أن مركَّبات الــ PAHs تميل إلى الاتحاد مع طور التربة، ويزداد هذا الميل مع تزايد تراكيز مادة التربة العضوية. قليل جداً من الــ PAHs ينحل مباشرة في الماء، لكن عندما يحتوي الماء على مادة عضوية منحلة أو جسَيْمية، تكون ثمة منافسة على الاتحاد مع الــ PAHs بين طوري المادة العضوية المائي والصلب. وتنتُج الحركية المحدودة ضمن التربة من الاتحاد الأخير.

تنص مجموعة من مواصفات[5] تشغيل حرَّاقات قمامة المدن على أن الانبعاثات العظمى من محرقة قمامة مدينة يجب ألاّ تتجاوز $11\,\text{mgRm}^{-3}$ للجسَيْمات الكلية، و $7\,\mu\text{gRm}^{-3}$ للكادميوم، و $76\,\mu\text{gRm}^{-3}$ للرصاص، و $56\,\mu\text{gRm}^{-3}$ للزئبق، و $0.14\,\text{ngRm}^{-3}$ للــ TCDD. والواحدة Rm^{-3} هي المتر المكعب المرجعي الذي يعني أنه قد جرى استنظام الظروف عند 25°C و P° و 11% أكسجين. وبغية ضمان الانصياع لمقاييس الانبعاثات، يجب تقييم تصميم وتشغيل الفرن بعناية. وفي الدراسة المشار إليها، كان من الضروري ضمان بقاء درجة حرارة الاحتراق أعلى من 1100°C دائماً، وألاّ يُسمح لها بالانخفاض إلى ما دون 1000°C أبداً، وأن تكون مدة مكوث الغازات في الفرن ساعة كاملة على الأقل، وأن تكون ثمة حركة عشوائية جيدة فيها، وأن تستمر ظروف الأكسدة قائمة من خلال الإبقاء على 6% من الأكسجين بعد الاحتراق.

يكون مقدار البقايا الصلبة في قعر الفرن أكبر كثيراً من الرماد الطائر في جميع الحالات تقريباً، وهو يعتمد على ما يحصل قبل إزالة النفايات. وعادة، يبقى في القعر نحو 10–20% من الكتلة الكلية بعد احتراق القمامة المختلطة، وتتكوَّن البقايا من "نخالة" تهبط عبر شبك الفرن، إضافة إلى رماد القعر. وبافتراض أن الاحتراق يحصل على تام،

---

5 *National Incinerator Testing and Evaluation Program: The Environmental Characterization of Mass Burning Incineration Technology at Quebec City* (Report EPS3/UP/5, Environment Canada 1988).

تحتوي المادة الشبيهة بالخبث على SiO_2 و Al_2O_3 و CaO و Fe_2O_3 و Na_2O و K_2O و MgO بوصفها المكوِّنات الرئيسية. وتقترن مقادير صغيرة من عناصر أخرى بالمواد الصلبة غير القابلة للاحتراق، وغالباً ما تندمج ضمن حاضنة من السليكا. وتقوم درجة الحرارة العالية في الفرن بتطيير معظم المعادن ذات درجة الغليان المنخفضة والمواد العضوية، مخلِّفة في رماد القعر مقادير منها بتراكيز أقل كثيراً مما هو موجود في الرماد الطائر (تمثِّل مركَّبات الـ PAH استثناء من حيث إن تركيزها في رماد القاع يُضاهي أو يزيد على ذاك الموجود في الرماد الطائر). وحتى حينما تكون الكيماويات غير المرغوب فيها موجودة بتركيز منخفض، فإن احتمال تسرُّبها من البقايا يبقى قائماً. ولتحديد مقدار التسريب، جرى تطوير اختبار تسرُّب قياسية من قبيل إجرائية استخلاص العينات تسلسلياً (Sequential Batch Extraction Procedure)، وهي مِقيَس ASTM رقمه D4793-88. يُمزج رماد في هذا الاختبار بالماء بنسبة كتلية تساوي 20 جزءاً من الماء إلى جزء واحد من الرماد. ويُهز المزيج مدة 18 ساعة، ثم يُفصل الراسب، ويُحتفظ بالطور المائي، وتُكرر الإجرائية على الراسب خمس مرات. ثم تُحلَّل مجموعة الرشاحات بحثاً عن الملوِّثات المعدنية والعضوية. في معظم الحالات، وفيما يخص نفايات المدن الصلبة، استُخلصت المركَّبات العضوية المكلوَرة موضوع الاهتمام بمستويات تقارب حد الكشف أو تقل عنه. واستُخلص كثير من المعادن أيضاً بتراكيز منخفضة جداً أيضاً. لذا يكون رماد القاع أكثر خمولاً وأقل ضرراً من الرماد الطائر، ويمكن استعماله مادة بناء (طبقة أساس للطرق أو السكك الحديدية على سبيل المثال) أو يُرمى في مِكَب. وتُستعاد المعادن الحديدية وغير الحديدية من رماد بعض المحارق، خاصة في أوروبا.

نقطة أخيرة تخص حرق القمامة، بوصفه طريقة للتخلُّص منها، تبرز من ضرورة احتواء تلك القمامة على مواد قابلة للاحتراق، وتلك المواد هي طبعاً نفس المواد الملائمة للتدوير أو التحويل إلى سماد (فضلات طعام وورق ولدائن..إلخ). لذا يقف الحرق عائقاً أمام الطرائق الأخرى المرغوب فيها بيئياً، أي التدوير والتحويل إلى سماد. يُضاف إلى ذلك أنه نظراً إلى أن الحرق يتطلب مصدراً ثابتاً للوقود، أي للفضلات القابلة للاحتراق، فإنه يُشجع فعلاً إنتاجها باستمرار.

النقطة الرئيسية 4.19 تتكون قمامة المدن من خليط معقد من المواد التي يجب أن يُؤخذ في الحسبان حين التخلُّص منها أنها مصدر طاقة، إضافة إلى العواقب البيئية الناجمة عن طرائق معالجتها المختلفة. فرميها في المِكبّات، وتحويلها إلى سماد، وحرقها هي جميعاً طرائق للتخلُّص منها، وتقترن كل طريقة من تلك الطرائق بعواقب بيئية خاصة بها.

مراجع للاستزادة (Additional Reading)

1. Bradshaw, A. D. and M. J. Chadwick. *The Restoration of Land: The Ecology and Reclamation of Derelict and Degraded Land*. Oxford [Eng.]; Boston, MA: Blackwell Scientific Publications, 1980. (Studies in Ecology; v. 6)
2. Elliott, L. F. and F. J. Stevenson (eds.). *Soils for Management of Organic Wastes and Waste Waters*. Madison, WI: Soils Science Society of America, 1977.
3. Salomons, W. and U. Fo rstner (eds.). *Chemistry and Biology of Solid Waste*. Berlin; New York: Springer-Verlag, 1988.
4. Rathje, William and Cullen Murphy. *Rubbish!: The Archaeology of Garbage*. New York: HarperCollins Publishers, 1992.

مسائل (Problems)

1. تحتوي مخلفات مناجم ترِلوغان[6] في بريطانيا على رواسب رصاص وزنك جيرية تتصف بالخواص التالية: $pH=7.0$ ، $CEC=2.8\,cmol(+)kg^{-1}$ ، $EC = 2.3\,dS\,m^{-1}$ ، إضافة إلى ما هو وارد في الجدولين التاليين:

مقاس الجسَيْم (ميلِّي متر)	النسبة المئوية للمجموع
أكبر من 2	6.7
0.2−2.0	14.6

[6] البيانات من المرجع 1 الوارد ضمن مراجع الاستزادة.

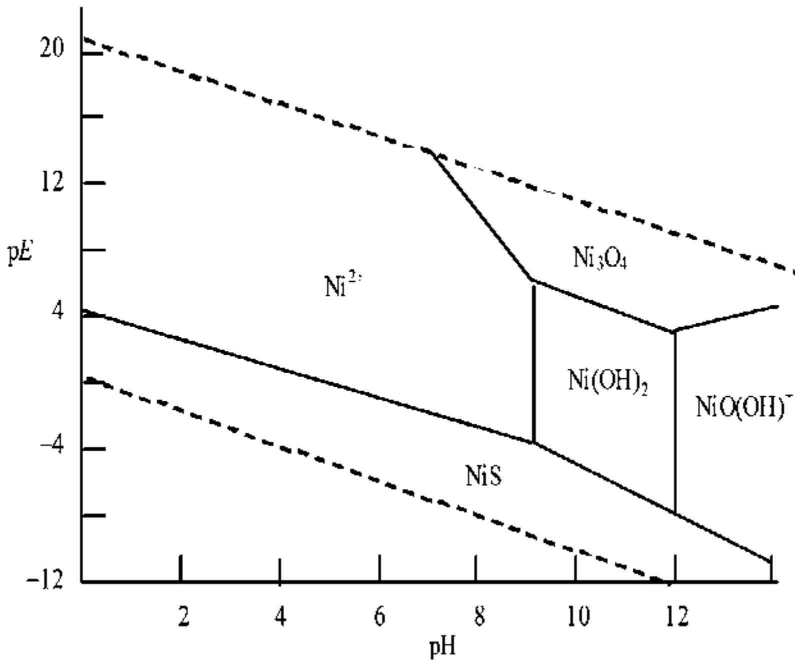
0.02−0.2	29.7
0.002−0.02	24.8
أصغر من 0.002	24.2

مكوّنات مخلفات المنجم							
العنصر	$\mu g\, g^{-1}$	**العنصر**	$\mu g\, g^{-1}$	**العنصر**	$\mu g\, g^{-1}$	**العنصر**	$\mu g\, g^{-1}$
N	126	Ca	138500	Cu	205	Pb	39800
P	160	Mg	1500	Cd	267	Zn	95000
H	1070	F	185	Ni	87		

صِف طبيعة المشكلات الفيزيائية والكيميائية المتوقعة من تغطية هذه المخلفات بالمزروعات وكيفية تجاوز تلك المشكلات.

2. يقترن الزرنيخ غالباً بمعدنيات الكبريتيد. ولذا يمكن أن تذهب كميات كبيرة من الزرنيخ مع مخلفات المناجم التي تحتوي على تلك المعدنيات. راجع المسألة 8 من الفصل العاشر وحدِّد أجناس الزرنيخ التي تكون موجودة في البداية في المخلفات، والأجناس التي يمكن أن تتكوَّن مع مرور الوقت.

3. يُري الشكل 19.م1 مخطط pE/pH للنيكل. وقد ضُمِّن المخطط حين وضعه تركيزاً لــ Ni^{2+} مقداره $10^{-4}\,mol\,L^{-1}$ وتركيزاً كلياً لــ S يساوي $10^{-3}\,mol\,L^{-1}$. تنبَّأ بالمصير البيئي للــ Ni المطروح عندما يُطرح الــ NiS في حوض لمخلفات مناجم جيدة التهوية، وعند وضعه في قاع بحيرة عميقة.



الشكل 19.م1: مخطط pE/pH **للنيكل.**

4. عندما تنساب رُشاحة حامضية من مخلفات كبريتيدية إلى نهر فوق سطح الأرض، غالباً ما يُلاحظ وجود ترسبات لونها بين الأحمر والبني على الصخور أو الرواسب في مجرى النهر. ناقش الكيمياء التي يمكن أن تفسِّر ذلك.

5. استعمل قيم ثوابت التفكُّك الحمضي لمعقَّدات الألمنيوم المائية بغية حساب قابلية انحلال الألمنيوم في رشاحة طين أحمر عامل حموضته يساوي 10.3.

6. بيِّن مغزى الخواص التالية في تقييم جودة سماد عضوي: تركيز مجموعات الكربوكسيل، نسبة الكربون إلى النتروجين، التركيز الكلي للفوسفور، تركيز المعادن الضئيلة الأثر.

7. انظر في حالتي المِكَبّ التاليتين:

(أ) لا توجد منظومة جمع للغاز، ويُترك غاز المِكَب يخرج إلى الجو.

(ب) تُجمع الغازات وتُحرق بمردود يساوي 83%.

باستعمال بيانات الجدول 4.8، قارن دليل الاحتباس الحراري النسبي للغازات المتحررة في الحالتين.

8. تقوم إحدى طرائق تصنيف المعادن في رماد المحرقة على قابليتها للتسرُّب[7]:

قابلة لمبادلة الأيونات	سهلة التسرُّب
المعادن المقترنة بالأكاسيد أو الكربونات	يمكن أن تتسرب في ظروف حمضية
المعادن المقترنة بالحديد والمنغنيز	يمكن أن تتسرب في ظروف إرجاع
المعادن المرتبطة بكبريتيد أو مادة عضوية	يمكن أن تتسرب في ظروف شديدة الأكسدة
المعادن التي توجد في شبكة السليكات البلورية	غير قابلة للتسرب

استعمل معرفتك عن اقتران المعادن بالمواد الصلبة واشرح منظومة التصنيف هذه.

[7] James L. Fraser and K. R. Lum, "Availability of Elements of Environmental Importance in Incinerated Sludge Ash," *Environmental Science and Technology*, vol. 17 (1983), pp. 52-54.

الفصل العشرون

المبيدات الحيوية العضوية

(Organic Biocides)

المواضيع المشمولة

طبيعة المبيدات الحيوية وخواصها البيئية

- ما هي المبيدات الحيوية؟
- الاستقرار الكيميائي
- الحركية في التربة والمنظومات المائية
- التسرُّب

1.20 ما هي المبيدات الحيوية؟ (What are biocides?)

سوف نقدم في هذا الفصل موضوعاً كبيراً ومتخصصاً إلى حد ما، تركَّز فيه كثير من البحث وكتُبت عنه آلاف المقالات العلمية والكتب. إنه لمن الملائم هنا أيضاً أن نبدأ بتقديم بعض التعاريف ووصف الغرض من مناقشة هذا الموضوع. نستعمل المصطلح العام مبيد حيوي (biocide) تبعاً لمعناه الحرفي (bio تعني حيوي، وcide تعني قاتل أو مبيد). وثمة اسم آخر ذو مغزى مشابه واسع هو المركَّب الغريب على الحياة (xenobiotic). وتتضمن فئات المبيدات الحيوية العامة مواد رُكِّبت خصيصاً لاستهداف

وقتل متعضيات معينة (الفئة 1 في الجدول 1.20). والمبيد الحشري (pesticide) هو اسم عام لهذا الصنف الجزئي من المبيدات الحيوية. ويمكن تحديد أنواع معينة من المبيدات الحشرية ضمن هذا الصنف الجزئي، هي مبيدات الحشرات (insecticide) ومبيدات الجراثيم (bactericide) ومبيدات الفطريات (fungicide) ومبيدات الأعشاب (herbicide)، على سبيل المثال. وعندما يكون المبيد الحشري مصمما لإبادة كل أنواع المتعضيات الحية، يسمى مبخِّراً (fumigant) أو معقِّماً (sterilant).

بعض أنواع المبيدات الحيوية

- مبيد القُراد acaricide، وهو قاتل للعناكب والسوس،
- مبيد الطحالب algicide،
- مبيد الفطريات،
- مبيد الأعشاب، وهو قاتل للنباتات،
- مبيد حشري، وهو قاتل للحشرات،
- مبيد حشرات، ويُستعمل هذا الاسم غالباً عوضاً عن المبيد الحيوي مع استثناء فئة مبيدات الأعشاب،
- مبيد الفطريات، وهو قاتل لطيف واسع من المتعضيات.

الجدول 1.20 أمثلة المبيدات الحيوية

الوظيفة	الصنف الكيميائي	الصيغة العامة لمركَّب شائع	مثال	الجرعة الفموية المميتة(*) LD_{50} $(mg\ kg^{-1})$
الفئة 1				
مبيد حشري	فوسفور عضوي	$R'R''P(=S)-O-C_6H_4-X$	Parathion	15–6
مبيد حشري	كلور عضوي	متنوعة	Methoxychlor	7000–5000

مبيد أعشاب	تريازين Triazine	X, N, N, N, R′, R″	Metribuzin	2200
مبيد أعشاب	كاربامات carbamat	R—NH—C(=O)—O—R′	Aldicarb	0.93
مبيد أعشاب	فينوكسي الكلور	X—(ring)(X)—O—$(CH_2)_n$COOH	2,4-D	375
مبيد أعشاب	بيريديليوم pyridylium	R—$^+$N(ring)—(ring)N$^+$-	Paraquant	150
الفئة 2 بقايا نفطية	هدروكربون	$C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n} \cdots$	Isooctane	3300
نواتج ثانوية غير مرغوب فيها	دايوكسين	O, O, Cl_m, Cl_n	2,3,7,8-TCDD	0.10−0.022

(*) قيم الجرعة المميتة هي قيمة فموية (للفئران)، وقد أُخِذت من مصادر مختلفة. ثمة شرح لمغزى الجرعة القاتلة لنصف العشيرة LD_{50} لاحقاً في النص وفي المقطع 1.16.

ونضع أيضاً تحت العنوان "المبيدات الحيوية" أي مادة تُنتَج أو تُطلق من دون عمد في الجو أو الماء أو التربة وتتصف بدرجات متفاوتة من السمِّية للكائنات الحية (الفئة 2 في الجدول 1.20). وتختلف تلك المواد من بقايا نفطية غير ضارة نسبياً تتسرب من صهاريج التخزين، حتى الدايوكسينات الشديدة السمِّية التي تتكوَّن مقادير صغيرة منها وتنبعث في الجو في أثناء الاحتراق وصنع كيماويات فينول الكلور، وعندما تُستعمل المبيِّضات الكلورية في صناعة الورق.

بإمكانك أن ترى أننا نقترح هنا تعريفاً واسعاً جداً للمبيدات الحيوية. ومن الواضح أنه يتضمن مركَّبات سامة، وأخرى ليست ضارة فعلاً. إن النواتج النفطية وغيرها من

المواد غير الضارة نسبياً غير مريحة بيئياً، وهي على المدى البعيد، على الأقل، سامة للنباتات والحيوانات والمتعضيات المكروية المختلفة. يجب أن تتذكَّر أن أحد معايير السمِّية هي الجرعة المميتة 50% (LD_{50})، أي الجرعة التي تؤدي إلى موت 50% من مجموعة كائنات حية اختبارية بعد تعرُّضها إلى المادة المعنية من خلال مسارات محدَّدة مختلفة، من قبيل الفم أو الجلد (الفصل السادس عشر). وحينما يحصل التعرُّض للكيماويات باستنشاق الهواء أو بواسطة أجناس مائية من خلال العيش في ماء ملوَّث، يُستعمل معيار آخر للسمِّية هو LC_{50} الذي يدل على تركيز المادة الكيميائية في الهواء أو الماء المحيط. وفي كلتا الحالتين، يُعتبر LD_{50} أو LC_{50} مميِّزين للمركَّبات الشديدة السمِّية. ويتضمن الجدول 2.20 منظومة مقترحة لتصنيف مستويات جرعات المبيدات المميتة المختلفة.

الجدول 2.20 مقترح لتصنيف سمِّية المبيدات الحيوية[أ]

التصنيف	فئة الـ EPA[ب]	طريقة التعرُّض	LD_{50} [ج] أو LC_{50} [د]
شديدة جداً	I	فموية	0–50
		جلدية	0–200
		تنفسية	0–0.02
شديدة	II	فموية	50–500
		جلدية	200–2000
		تنفسية	0.2–2
متوسطة	III	فموية	500–5000
		جلدية	2000–20000
		تنفسية	2–20
ضعيفة	IV	فموية	أكبر من 5000
		جلدية	أكبر من 20000
		تنفسية	أكبر من 20

(أ) Shirley A. Briggs, *Basic Guide to Pesticides: Their Characteristics and Hazards* (Washington DC: Taylor and Francis, 1992).

(ب) وكالة حماية البيئة (الأمريكية) Environmental Protection Agency EPA.

(ج) تنطبق قيم LD_{50} على الجرعات الفموية والتنفسية وهي تمثِّل جرعة كلية من المادة الكيميائية لواحدة وزن الجسم ($mg\ kg^{-1}$).

(د) LC تعني تركيز مميت (lethal concentration)، وقيم LC_{50} تنطبق على التنفس وهي تمثِّل تركيز المبيد في الوسط المحيط ($mg\ L^{-1}$).

سؤال فرمي

اختر مبيد حشرات وقدِّر الكمية الكلية التي يمكنك تناولها كل عام. قارن ما تتناوله سنوياً بقيم LD_{50}. واختر مبيداً شائع الاستعمال في منطقتك، واستعمل التراكيز التي تمثِّل المستويات العظمى الموصى بعدم تجاوزها.

من أمثلة البيانات التي يمكن استعمالها في هذا الحساب، المستويات العليا للـــ 2,4-D التالية التي حدَّدتها وكالة حماية البيئة الأمريكية: 0.1 ppm في الماء، ومجالاً من 0.1 ppm حتى 0.5 ppm لمعظم المنتجات الغذائية.

تحتوي المنشورات الكثيرة عن هذه المواد على طرائق تركيبها وأنماط عملها وتطبيقاتها الزراعية والصناعية وخواص سمِّيتها. لكنْ انسجاماً مع الأهداف التي وضعناها لأنفسنا في بداية هذا الكتاب، سوف نقتصر على مناقشة ما يحصل في أثناء وجود المبيدات في البيئة، أي في الهواء والماء والتربة، بعد تركيبها وقبل تناولها من قبل الكائنات الحية. وفي ضوء العدد الكبير جداً من المركَّبات والطيف اللامتناهي لخواص التربة والمياه والجو، ثمة الكثير مما يمكن قوله حتى ضمن هذا المجال المحدَّد، ولذا سوف نقتصر على المبادئ العامة وفقاً لما هو موضَّح في بعض الأمثلة المتخصصة. ومع أن اهتمامنا سوف يتركَّز في سلوك المبيدات الحيوية في قسم التربة من بيئة اليابسة، فإن كثيراً من المبادئ تنطبق بنفس القدر على سلوكها في الرواسب والماء.

السؤال العام الذي نرغب في الإجابة عنه هو "ماذا يحصل للمبيدات الحيوية حين إطلاقها في البيئة العامة"؟ وأحد أوجه هذا السؤال الأخرى هو "ما هو مصير مبيد الأعشاب غليفوسات[1] (glyphosate) بعد رشه في الحقل لقتل أعشاب طفيلية واسعة

---

[1] الغليفوسات $HOOC{-}CH_2{-}CH_2{-}NH{-}CH_2{-}PO(OH)_2$ مبيد أعشاب حديث غير انتقائي تمتصه أوراق وأغصان النبات ويقتل كثيراً من النباتات الحولية وثنائيات الحول والدائمة الخضرة العميقة الجذور. ويُعدُّ بناء مناعة تجاه الغليفوسات في محصول من قبيل فول الصويا أو الكانولا، وذلك بتعديله جينياً، طريقة حديثة في الزراعة. فباستعمال هذه الطريقة، يمكن رش الحقل بهذا المبيد أثناء نمو المحصول، فيقتل كل النباتات الأخرى تاركاً المحصول نفسه سليماً. ومن الواضح أن ثمة مضامين بيئية معقدة مقترنة بهذه الطريقة.

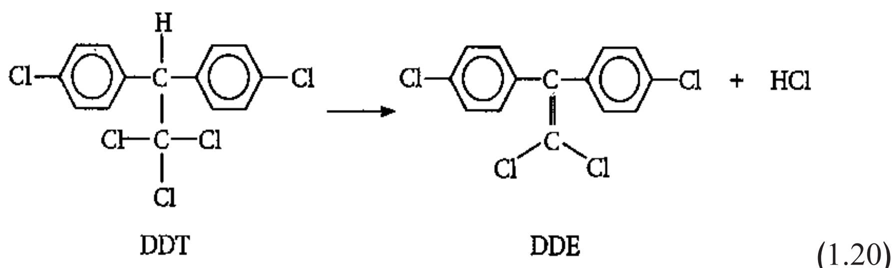
الطيف"؟ فإلى جانب المفاعيل السامة للمبيد في المتعضي المستهدَف (بافتراض أن ثمة متعضيًّاً مستهدَفاً في الحالة العامة)، يوجد جانبان يتعلقان بالإجابة عن أسئلة من هذا النوع. الأول هو استقرار المبيد الكيميائي الذي يتناسب عكساً بكيفية ومعدل تفكُّكه. والآخر هو حركية المبيد، أي آلية ومعدل انتقاله عبر أقسام البيئة المختلفة. وهذان الوجهان متداخلان. فإذا كان التفكُّك سريعاً، قلَّت أهمية الحركية. وإذا كان الانتقال سريعاً، أمكن لآليات تفكُّك مختلفة أن تعمل في أثناء حركة المبيد إلى بيئة جديدة. إنه لمن الضروري الانتباه إلى أن تفكُّك المبيد كيميائياً إلى نواتج أخرى لا يعني دائماً اختفاء السمِّية. فنواتج التفكُّك أيضاً يمكن أن تتصف بالإبادة الحيوية، المعزَّزة أحياناً، ولذا يجب الاهتمام بخواصها الحركية. بأخذ هذه الصلات المتبادلة في الحسبان، سوف نستقصي المسألتين، كلاًّ على حِدَة، على التتالي.

النقطة الرئيسية 1.20 تتضمن المبيدات الحيوية العضوية أنواعاً كثيرة من المركَّبات الصنعية الغريبة عن بيئة التربة والماء. وبعضها هي مواد تُطلَق في البيئة من دون قصد، وبعضها الآخر، ومن أكثر أمثلتها شيوعاً مبيدات الحشرات، يُصنع ويُستعمل بسبب خواص السمِّية فيه. وفي كلتا الحالتين نحن مهتمون باستمرارية وجودها وبحركيتها في البيئة.

2.20 استقرار المبيدات كيميائياً (Chemical stability)

النواتج النهائية لتفكُّك جزيء عضوي هي أجناس بسيطة مستقرة من قبيل ثاني أكسيد الكربون والماء. ونظراً إلى أن هذين الناتجين ليسا جنسين عضويين، توصف السيرورة بأنها سيرورة مَعدَنة. إلا أنه توجد في أثناء المعدَنة عادة وسيطات مختلفة الاستقرار. وفي كثير من الحالات، تتصف الوسيطات بسمِّية أقل من تلك التي للمركَّب الأصلي. وأحد أمثلة ذلك هو تفكُّك الــ د.د.ت، أي إيثان ثلاثي كلور ثنائي فينيل ثنائي الكلور dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT).

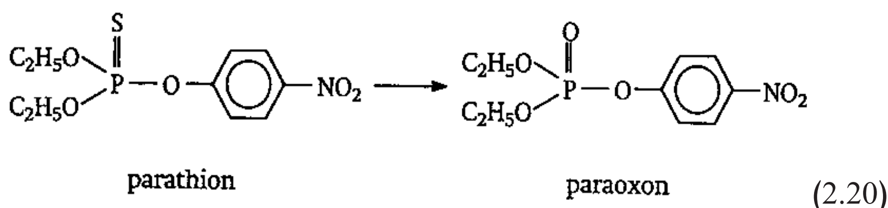
يتفكَّك هذا المركَّب ببطء شديد في الماء والتربة بتفاعلات إزالة الكلوَرة، وأحد النواتج التي وُجدت ضمن ظروف مُرجِعة هو الــ د.د.ي.، أي إيثان ثنائي كلور ثنائي فينيل ثنائي الكلور Dichlorodiphenyldichloroethene (DDE) (التفاعل 1.20).



(1.20)

وهذا الناتج أقل سمِّية من المركَّب الأصلي. وفي الواقع، تؤدي إزالة الكلور من جزيء عضوي مكلوَر إلى إزالة السمِّية دائماً تقريباً.

وتُبدي أحياناً نواتج التفكُّك سمِّية معزَّزة، على غرار حالة المركَّبات الفوسفور العضوية. فالمركبات التي من قبيل الباراثيون (parathion) تسمى ثيوات الفوسفور (phpsphorothioate) بسبب وجود المجموعة P=S في صيغتها. وضمن الخلايا، تحوِّل الإنزيمات الغنية بالأكسجين هذه المجموعة إلى مجموعة P=O (التفاعل 2.20).

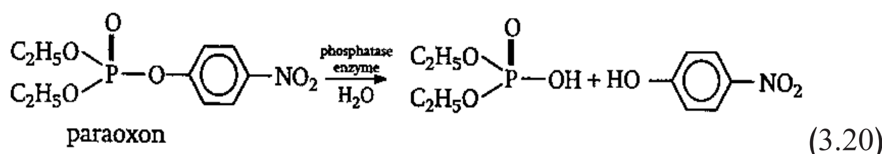


(2.20)

ثم تتفاعل ذرة الفوسفور في الناتج الغني بالأكسجين مع إنزيم الأستيلكولیناستراز acetylcholinesterase AcE مكوِّنة معقَّداً مستقراً يكبت مقدرة الإنزيم على تحفيز حلمهة الأستيلكولين في أثناء نقل نبضات الأعصاب. وهذا التداخل مع نقل الإشارات العصبية هو المسؤول عن كون الباراكسون ساماً، ومهدِّداً خطيراً أيضاً لصحة المتعضيات الأخرى، ومنها البشر. إن المهم إذن هو أن الجنس المحتوي على الأكسجين هو العامل الفعال في قتل الحشرات أو المتعضيات المستهدفة الأخرى. إلا أن هذه الصيغة الشديدة السمِّية لا تتكوَّن إلا داخل الخلية.

ويخضع كل من الباراكسون والباراثيون إلى التفكُّك بتفاعلات حلمهة يؤدي فيها الماء دور أليف النوى (nucleophile). وتتحفَّز هذه التفاعلات في المتعضيات بإنزيمات إزالة فوسفات (phosphatase) مختلفة (التفاعل 3.20). إلا أن وجود كبريت ملحق بالفوسفور في الباراثيون بدلاً من الأكسجين في الباراكسون يقلِّص النزعة إلى التفاعل مع

أليف النوى (يمكن لأليف النوى، إضافة إلى الماء أن يكون أيضاً الجزء الأليف للنوى في الـ AcE) ومن ثَمَّ يكون مَثيل الكبريت (sulfur analogue) أقل سمِّية. لذا عندما تتكوَّن صيغ هذه المركَّبات الفوسفورية العضوية المحتوية على الأكسجين، والتي هي أكثر سمِّية خارج المتعضي المستهدف، تُصبح قضية بيئية مقلقة. ولهذا السبب، من المهم تحرِّي مصائر وحركية نواتج التفاعل والمبيد الحيوي نفسه.



(3.20)

وفيما يخص آلاف المركَّبات العضوية التي يجب تحرِّي كونها مبيدات حيوية، ثمة الكثير من مجموعات التفاعلات التي يمكن حدوثها. لذا من المفيد توثيق بعض أكثر السيرورات شيوعاً في إطار ميل المجموعات الوظيفية المختلفة إلى الخضوع إلى أنواع محددة من تفاعلات التحويل. وسوف نستقصي تلك السيرورات تحت عنوانين هما تفاعلات التفكُّك الضوئي وتفاعلات التفكُّك اللاضوئي. من تفاعلات التفكُّك اللاضوئي التفاعلات الشائعة التي من قبيل الحلمهة والأكسدة والإرجاع التي تتضمن مكوِّنات من التربة والماء.

تفاعلات التفكُّك الضوئي (Photolytic reactions)

يكون تفكُّك المبيدات الحيوية كيميائياً وضوئياً ممكناً فقط عندما تتعرَّض المادة الكيميائية لضوء الشمس. وهذا يعني عملياً أن هذه التفاعلات تحصل في أثناء النهار، ومن الضروري أن تكون المادة الكيميائية في الطور الغازي، أو ضمن جسَيْمات معلَّقة في الجو أو عليها، أو على سطح الماء، أو على السطح المكشوف من نبات أو تربة. وحتى عندما تتحقَّق هذه الظروف، لا تخضع جميع المبيدات الحيوية للتفكُّك الكيميائي الضوئي. والمتطلبات الأخرى هي أن يكون الجزيء قادراً على امتصاص جزء ما من طيف الأشعة الشمسية لتكوين حالة متهيجة وأن تكون الإنتاجية الكمومية (quantum yield) للتفكُّك اللاحق كبيرة مقارنة بحصائل مسارات إبطال المفعول الأخرى (انظر الفصل الثاني).

يتضمن الجدول 3.20 بعض القيم الوسطى التقريبية للمحتوى الحراري للروابط في الجزيئات العضوية. وثمة أيضاً أطوال الموجات التقريبية والطاقات المقترنة بها

الناجمة عن الامتصاص الأعظمي للإشعاع من قبل المجموعات اللونية (chromophoric) الشائعة. تذكَّر أن طيف أشعة الشمس عند سطح الأرض يتلاشى عند أطوال الموجات التي تقل عن نحو 285 nm لأن الأوزون في الجو الأسفل القريب يمتص كلياً تقريباً الإشعاعات ذات أطوال الموجات التي هي أقصر وأعلى طاقة (الشكل 2.3).

الجدول 3.20 الجزء العلوي: قيمة المحتوى الحراري الوسطى لروابط الجزيئات العضوية(*). الجزء السفلي: أطوال الموجات التقريبية والطاقة المقترنة بها في الأشعة التي تمتصها المجموعات اللونية. ويمتص بعض هذه المجموعات أيضاً ضوءا عند أطوال موجات أخرى أكبر من 270 nm (**).

الرابط في الجزيء المتعدد الذرات	المحتوى الحراري الوسطي للرابط ($kJ\ mol^{-1}$)
كربون–كربون (مفرد)	348
كربون–كربون (مضاعف)	613
كربون–كربون (عطري)	518
كربون–هدروجين (ألكان)	412
كربون–هدروجين (ألكِن)	440
كربون–هدروجين (عطري)	431
كربون–فلور	484
كربون–كلور	338
كربون–بروم	276
كربون–آيودين	240
أكسجين–هدروجين	463
نتروجين–هدروجين	388
كربون–أكسجين (مفرد)	360
كربون–أكسجين (مضاعف)	743
كربون–نتروجين (مفرد)	305
نتروجين–نتروجين (مضاعف)	409

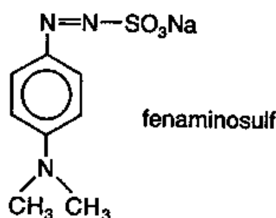
المجموعة اللونية	طول الموجة (nm)	الطاقة ($kJ\ mol^{-1}$)
كربونيل	285	532
نترو nitro	280	427
نتروسو nitroso	300، 665	180، 399
نترات	270	443
آزو azo	340	351
فينول	270	443
نَفتالين	286، 312	384، 419

(*) القيم من:

Peter Atkins, *Physical Chemistry,* 6th ed. (New York: W .H. Freeman and Company, 1997).

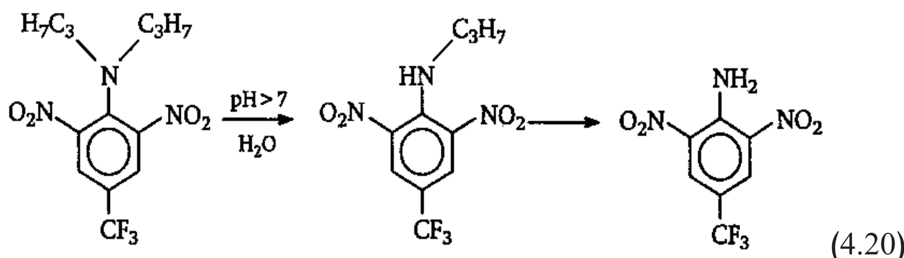
(**) تمتص الملوِّنات (chromophores) التالية الأشعة عند أطوار موجات أقصر من 270 nm (ما يكافئ طاقة تساوي $443\ kJ\ mol^{-1}$): ألكان، ألكِن، ألكين، بنزن، كربوكسيل، كحول، إثِر، إستر، أمينو، أميدو، نتريل.

بمعاينة مجموعتي البيانات هاتين، يمكننا استبعاد إمكان وجود تفكُّك ضوئي كثيف للألكان، لأنه يمتص قليلاً جداً من الإشعاع. ويمكننا أيضاً التنبؤ بتفكُّك محدود للنفتالين. ومع أن الجزيء يمتص الأشعة بقوة عند 286 nm و312 nm، فإن الطاقة اللازمة لكسر رباط عطري من النوع C–C أو C–H أكبر من تلك التي تُمتص من أشعة الشمس. من ناحية أخرى، يمكننا التنبؤ بأن المبيد الفطري الخاص بالبذور والتربة فِناminosulf فِنامينوسَلف (fenaminosulf) يمكن أن يكون عرضة للتفكُّك الضوئي بسبب مقدرة مجموعة الآزو على امتصاص الأشعة، وبسبب الروابط C–N الضعيفة نسبياً. وهذا التنبؤ مُثبَت عملياً.



وينطبق الوصف الوارد في الفقرة السابقة على الكيمياء الضوئية المباشرة التي تهتم بحالة كون امتصاص الجزيء للإشعاع والطاقة الملتقطة كافيين لحصول تفكُّك أو نوع ما آخر من التفاعل الكيميائي. ومثال آخر للتفكُّك الضوئي المباشر هو التفكُّك

الكيميائي الضوئي للفلوراين الثلاثي (trifluralin)، في محلول مائي قلوي، الذي يؤدي إلى تكوين نواتج منزوعة الألكيل *N*-dealkylated (التفاعل 4.20).



(4.20)

يخضع معدل تفاعل التفكُّك الضوئي المباشر هذا وغيره من التفاعلات المشابهة إلى علاقة من الدرجة الأولى أو شبه الدرجة الأولى:

$$\text{rate} = f\,[\text{trifluralin}] \qquad (5.20)$$

f هو ثابت المعدل الكيميائي الضوئي، وهو خاصية من خواص السيالة الشمسية وخواص الجزيء نفسه أيضا، وفق المبين في العلاقة 17.2.

وثمة نوع آخر من السيرورات الكيميائية الضوئية هي التفكُّك الضوئي غير المباشر. يجري في هذه الحالة تهييج جزيء مُحَسِّس (sensitizer molecule) (لا المبيد نفسه) ضوئياً. فإذا عاش الجنس المهيَّج طويلاً، كان قادراً على نقل طاقة أو إلكترون أو ذرة هدروجين أو بروتون إلى جزيء مستقبِل (receptor) مختلف (المبيد). بهذه الطريقة، ومن دون امتصاص الإشعاع مباشرة، يمكن تفعيل الجزيء المستقبِل كي يشارك في تفاعل كيميائي لاحق. ثمة أمثلة محددة للتفكيك الضوئي المُحسَّس ومنها حالة الروتِنون (rotenone)، وهو مادة طبيعية تُستخلص من جذر الدرِّيز (derris)، الذي يمكن أن يتهيَّج بضوء الشمس. يستطيع الروتنون المتهيِّج نقل فائض طاقته إلى الألدرين (aldrin) وغيره من المركَّبات الكلورية العضوية مؤدياً إلى تفكُّكها. وبمعنى أشمل، يستطيع عدد من الأجناس الهامة بيئياً، ومنها بعض المواد المعدنية السطح والدُّبالية، العمل مُحسِّسات. يُعطى معدل تفاعل التفكُّك الضوئي غير المباشر بـــ:

$$\text{rate} = f\,[\text{sensitizer}][\text{receptor}] \qquad (6.20)$$

وعندما يكون المُحسِّس موجوداً بتركيز أعلى كثيراً من تركيز المستقبِل، يُصبح التفاعل من الدرجة شبه الأولى:

$$rate = f_1[receptor] \qquad (7.20)$$

حيث إن $f_1 = f\,[sensitizer]$.

توسّع المقدرة على المشاركة في التفاعلات الكيميائية الضوئية غير المباشرة إمكان التفكُّك الضوئي للمبيدات الحيوية التي يمكن أن تكون بحد ذاتها مستقرة تجاه أشعة الشمس.

تفاعلات التفكُّك غير الضوئي (Non-photolytic reactions)

ويحصل التفكُّك في منظومة التربة والماء بسيرورات تفاعل حرارية عادية متنوعة أيضاً. وعندما تكون تلك التفاعلات كيميائية محضة توصف بأنها لاحيوية (abiotic). وعندما تكون المُتفاعلات اللازمة موجودة، يمكن لهذه التفاعلات أن تحصل في بيئة عقيمة. وثمة تفاعلات كيميائية أخرى تقوم فيها متعضيات مكروية محلية أو تخميرية موجودة في البيئة. ويمكن للمتعضيات المكروية أن تفكِّك المبيد الحيوي بوصفه ركيزة أولية تستمد منها طاقتها واحتياجاتها الغذائية. أو يمكن حصول استقلاب مشترك للمبيد الحيوي مع الركائز الرئيسية اللازمة للمتعضيات المحلية. توصف هاتان السيرورتان بأنهما حيويتان. لقد عرضنا أهمية السيرورات الحيوية في ظروف أخرى بالتفصيل في الفصل الخامس عشر. وحين حصول بعض التفاعلات الحيوية واللاحيوية، وتبعا للظروف، تهيمن إحدى الآليتين على التفكُّك، لكنْ من الصعب أحياناً التمييز بينهما وتحديد الفاعلة منهما في حالة معينة.

فيما يلي بعض أهم أنواع التفاعلات الكيميائية التي تدخل فيها المبيدات الحيوية مع مثال أو أكثر في كل حالة.

الحلمهة (Hydrolysis)

الحلمهة مصطلح عام للتعبير عن تفاعل أليف النوى يتبادل فيه الماء التأثير مع جزيء آخر حيث يحل الـــ OH محل جزء من الجزيء (المجموعة المغادرة). والمعادلة العامة للحلمهة هي:



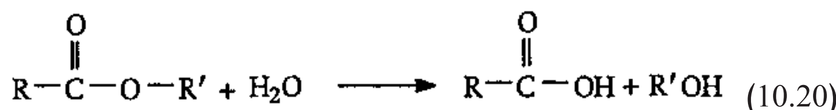
$$RX + H_2O \rightarrow ROH + HX \qquad (8.20)$$

يحصل هذا النوع الشائع من التفاعل بآليات كيميائية أو حيوية مكروية محضة. أما الحلمهة اللاحيوية فغالباً ما تكون شديدة البطء إلا إذا جرى تسريعها بواسطة محفِّز. وفيما يلي سبعة أمثلة:

1. تخضع الإثرات (التفاعل 9.20) والإسترات (التفاعل 10.20) والثيوإسترات (التفاعل 10.20 في حالات حلول C=S محل C=O) للحلمهة وفقاً لما يلي:

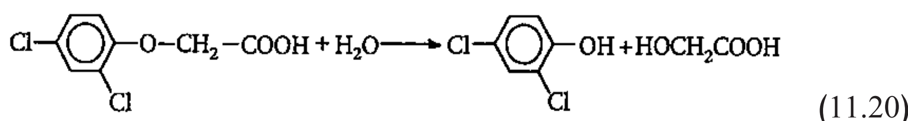


$$R-O-R'+H_2O \rightarrow R\,OH+R'OH \qquad (9.20)$$



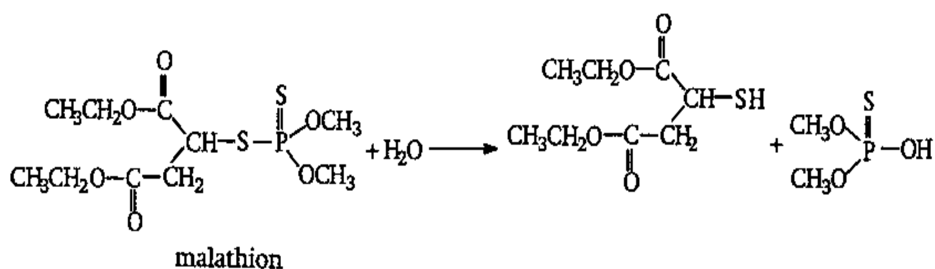
(10.20)

يحصل تفاعل هام من هذا النوع مع حمض خل فينوكسي ثنائي الكلور 2,4-D، وهو أحد أكثر مبيدات الأعشاب استعمالاً. فهو يحتوي على الحمض الكربوكسيلي ومجموعات إثر وظيفية. وتحصل الحلمهة وفقاً لما هو مبيَّن هنا مع كسر لرابط الإثر O–C:



(11.20)

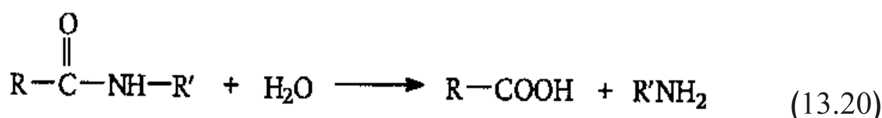
والباراثيون والمالاتيون malathion (التفاعل 12.20) هما مبيدا حشرات فوسفوريان عضويان فعالان يخضعان أيضاً لتفاعلات حلمهة من النوع التالي:



(12.20)

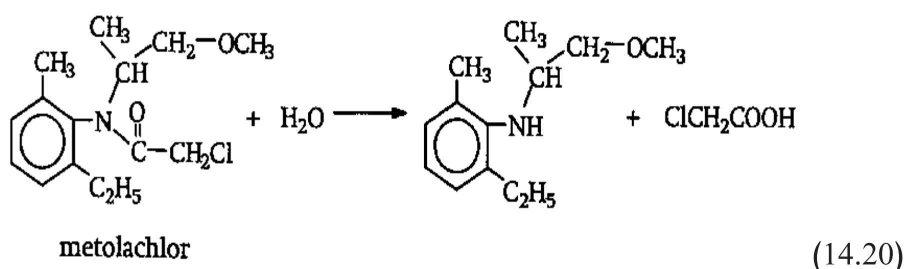
لاحظ أنه يمكن أن يحصل مزيد من الحلمهة لمجموعات كربون الألكيل.

2. وتتحلمه الأميدات لتعطي حمضاً مع أمين. وتبعاً لعامل حموضة المحلول، يمكن للنواتج أن تكون حمضاً وملحاً أمينياً (أمونيوم) حرين، أو ملحاً أمينياً كربوكسيلاتياً، أو مزيجاً متوازناً من جميع الأجناس الثلاثة:



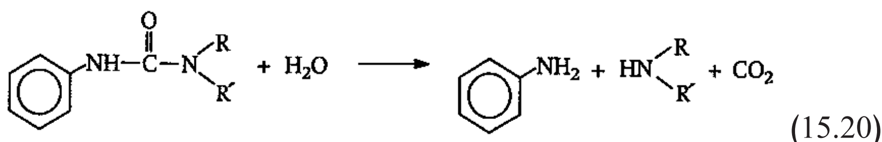
(13.20)

ويخضع الميتولاكلور (metolachlor)، وهو مبيد أعشاب انتقائي يُستعمل قبل الإنتاش، لهذا النوع من الحلمهة اللاحيوية:



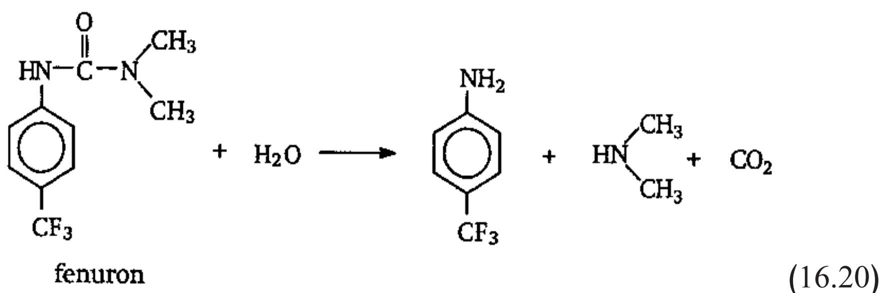
(14.20)

3. وتتحلمه مركَّبات بولة الفينيل (phenylurea) لتعطي أمينَيْن: أنيلين وأمين أليفاتي:



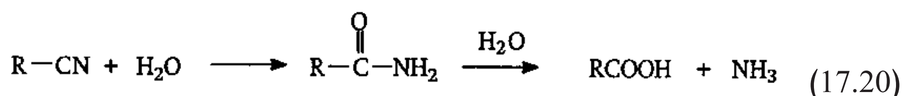
(15.20)

من أمثلة هذا التفاعل المبيد فِنورون (fenuron)، وهو مبيد أعشاب يُستعمل للقضاء على طيف واسع من الأعشاب الطفيلية، منها الأعشاب العميقة الجذور والنباتات الخشبية:



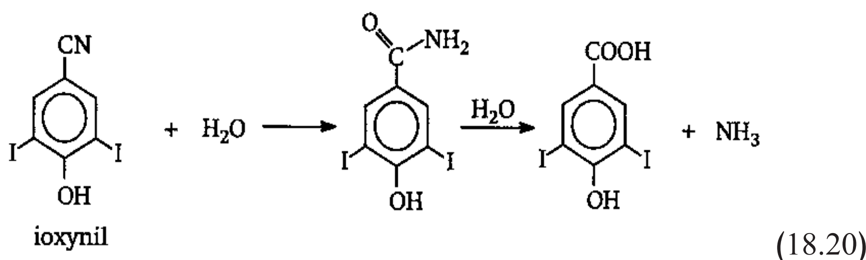
(16.20)

4. وتتحلمه النتريلات لتعطي، على التتالي، أميد ثم حمض الكربوكسيل:



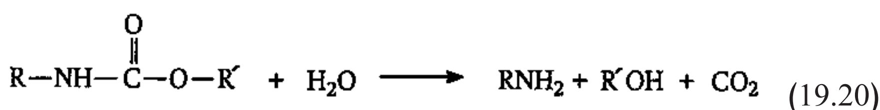
(17.20)

ويخضع مبيد الأعشاب الانتقائي أيوكسينيل (ioxynil) (وشبيهه البروميني بروموكسينيل bromoxynil) إلى سيرورات حلمهة من هذا القبيل:



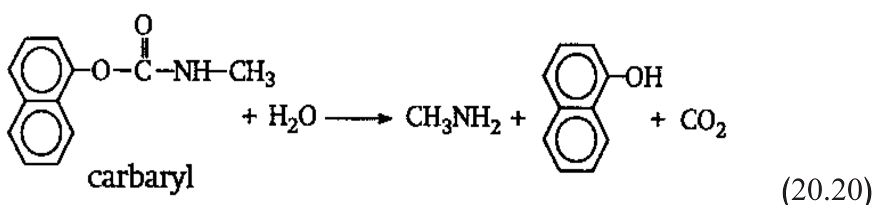
(18.20)

5. وتتحلمه الكربومات لتعطي أمين وكحول وثاني أكسيد الكربون:



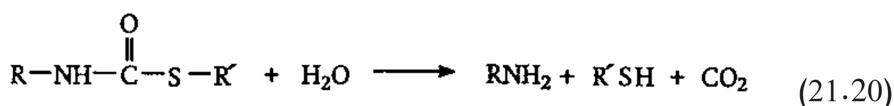
(19.20)

ويحصل تفاعل حلمهة الكارباريل (carbaryl)، وهو مبيد لحشرات الحدائق واسع الاستعمال، وفق ما يلي ليعطي نافتول الكحول العطري aromatic alcohol 1-naphthol:



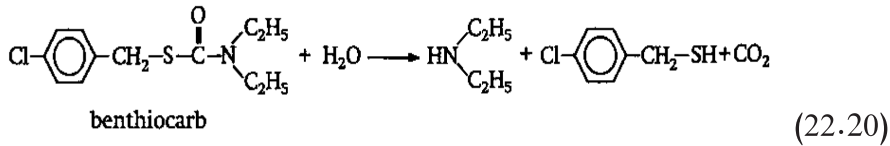
(20.20)

6. وعلى غرار ذلك تتفاعل طائفة الثيوكربامات (thiocarbamate) لتعطي أمينات وثيولات وثاني أكسيد الكربون:



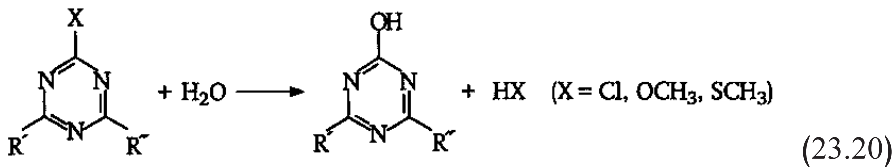
(21.20)

ويتضّح هذا من حلمهة البنثيوكارب (benthiocarb)، وهو مبيد أعشاب انتقائي يُستعمل قبل الإنتاش، خاصة لمكافحة الأعشاب الحولية والطفيليات العريضة الأوراق في حقول الأرز:



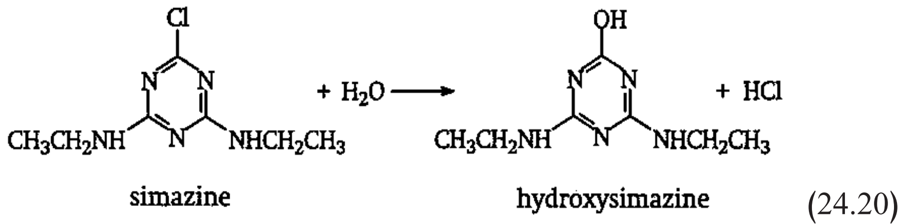
(22.20)

7. وثمة مثال شهير للحلمهة التي يخضع لها مبيد الأعشاب تريازين (triazine):



(23.20)

وأحد أمثلة ذلك حلمهة السيمازين (simazine):



(24.20)

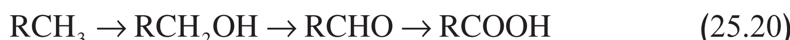
الأكسدة (Oxidation)

تُعتبر تفاعلات الأكسدة على درجة عالية من الأهمية لتفكيك الأجناس العضوية كلياً في البيئة. فبواسطة الأكسدة تتكوَّن النواتج المُمعدَنة النهائية. ولكي تحصل الأكسدة، يجب أن تتوفر قابلات إلكترونات ملائمة، وتعتمد طبيعة هذه المؤكسِدات على الظروف البيئية. ففي التربة السطحية والماء حيث يكون عامل النشاط الإلكتروني pE عالياً (انظر الفصل العاشر)، تكون ثمة وفرة من الأكسجين، ويمكن أن توجد مؤكسِدات أقوى ناتجة عن سيرورات كيميائية ضوئية. ومن تلك المؤكسِدات جذر الهدروكسيل، وفوق أكسيد الهدروجين، والأوزون، والأكسجين الواحدي ($O_2[^1D]$). ومع أن تراكيز هذه الأجناس صغيرة عادة مقارنة بتركيز الأكسجين الثنائي في الحالة الصفرية، فإنها يمكن أن تؤدي

دوراً أساسياً في تحقيق أكسدة جزيئات كانت ستبقى لولا ذلك مقاومة. وضمن ظروف لاهوائية مختلفة، يمكن لمؤكسِدات أخرى أقل فعالية، من قبيل النترات والكبريتات أن تكون قابلات إلكترونات بغية أكسدة المبيدات الحيوية. وعندما تنضب جميع المؤكسِدات، يصبح التفكُّك الإرجاعي فاعلاً. وتتوسط في معظم تفاعلات الأكسدة متعضيات مكروية، وقد يكون من المفيد هنا أيضاً الرجوع إلى الفصل الخامس عشر لمزيد من الاطلاع على مناقشة الظروف البيئية التي تؤثِّر في هذه السيرورات.

ثمة ستة أنواع من تفاعلات الأكسدة هي التالية:

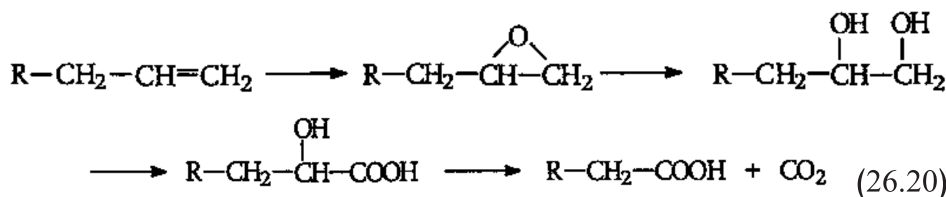
1. تتأكسد البدائل الألكانية أو الهدروكربونية الأليفاتية عند المجموعة الطرفية غالباً لتعطي الكحولات والألديهيدات، ثم الحموض الكربوكسيلية:



$$RCH_3 \rightarrow RCH_2OH \rightarrow RCHO \rightarrow RCOOH \qquad (25.20)$$

ثمة متعضيات مكروية متنوعة تستعمل آليات فريدة قادرة على تحقيق أجزاء من هذه السلسلة أو كلها. والأكسدة شبه الطرفية ممكنة أيضاً.

2. وتتأكسد الألكِنات بعدد من السيرورات معطية الكيتونات والكحولات والحموض الكربوكسيلية. وحين حصول هجوم على الرابط المضاعَف، تحصل سلسلة التفاعلات التالية من الألكِن إلى الإيبوكسيد إلى الديول–2،1 إلى حمض الهدروكسي ألفا، وأخيراً حتى الحمض الكربوكسيلي الذي يفتقر إلى ذرة كربون واحدة مقارنة بالألكِن الأصلي.



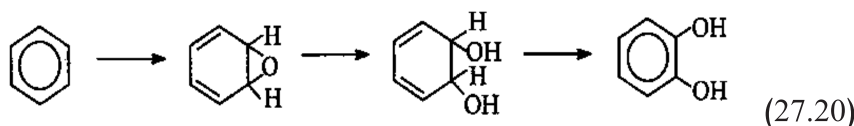
$$R-CH_2-CH=CH_2 \longrightarrow R-CH_2-\overset{O}{CH-CH_2} \longrightarrow R-CH_2-\underset{}{\overset{OH}{CH}}-\overset{OH}{CH_2}$$

$$\longrightarrow R-CH_2-\overset{OH}{CH}-COOH \longrightarrow R-CH_2-COOH + CO_2 \qquad (26.20)$$

3. ومع أن المواد الهدروكربونية ذات السلسلة المتفرعة أكثر استقراراً إلى حدٍّ ما من الجزيئات المستقيمة السلسلة، فإنها تخضع إلى أنواع مشابهة من تفاعلات الأكسدة الحيوية. وتتصف المواد الهدروكربونية الأليفاتية الدورية (alicyclic) بأنها شديدة المقاومة للتفكُّك بالأكسدة في معظم الحالات.

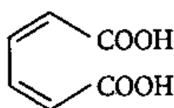
4. والمواد الهدروكربونية العطرية شديدة المقاومة أيضاً لتفاعلات الأكسدة، وقد أشرنا إلى ذلك في مناقشاتنا السابقة للمواد الهدروكربونية المتعددة الحلقات العطرية في الجو. ومع ذلك تحصل الأكسدة بمعدل ومدى يتأثّران كثيراً بطبيعة بالبدائل الموجودة على الجزيء. وتتصف مجموعات الهالوجينات والسلفونات (sulfonate) والنِترونات (nitronate) بالاستقرار مقارنة بمجموعات الهدروكسي والميثوكسي (methoxy) والكربوكسيلات. وعدد ومواقع البدائل هامان أيضاً.

تتضمن إحدى آليات أكسدة البنزن التكوين الأولي لإبوكسيد أو أكسيران oxiran يتحول بعدئذ إلى الديول (diol) مع إعادة تكوين عطري ملوّث لحلقة البنزن:



(27.20)

ويمكن للمزيد من الأكسدة أن يؤدي إلى فصل الحلقات مع تكوين حمض ثنائي الكربوكسيل:

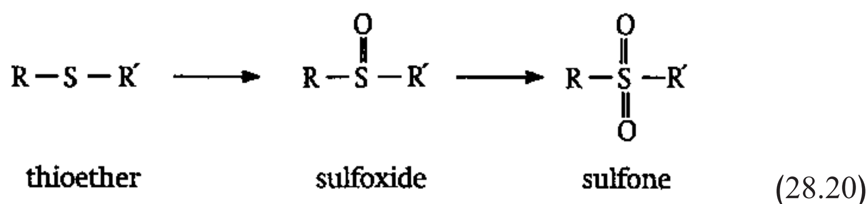


4 أ. أكسدة المواد الهدروكربونية النفطية في البنزين وتسرُّبات النفط. إحدى الحالات البيئية الهامة، التي يوجد فيها دور لتفكُّك المركَّبات العطرية بالأكسدة، تخص المواد الهدروكربونية النفطية. ومعدل تفكُّك هذه المركَّبات بالأكسدة يحظى حالياً باهتمام كبير بسبب التسرُّب من خزانات البنزين والنفط المقترنة باستخراج أو نقل النفط الخام وخزنه. لقد وُجد، في دراسة[2] لتفكُّك مخلفات حفْر آبار النفط، أن كثيراً من التعميمات التي تخص تفكُّك المواد الهدروكربونية بالمتعضيات المكروية صحيحة. فقد اقترنت المخلفات المحتوية على نفط وأملاح كالسيوم ومقدار صغير من مستحلب بعامل حموضة يساوي 9.1، واحتوت على مادة عضوية بنسبة 12.4%، وعلى نسبة كربون إلى نتروجين تساوي 103. وطُبِّقت تلك المخلَّفات على تربة زراعية صلصالية طميية

[2] Claude-Henri Chaineau, Jean-Louis Morel and Jean Oudot, "Microbial Degradation of Fuel Oil Hydrocarbons from Drilling Cuttings," *Environmental Science and Technology*, vol. 29, no. 6 (1995), pp. 1246-1254.

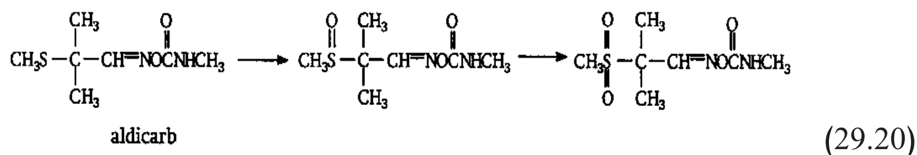
عامل حموضتها يساوي 5.1، وتحتوي على مادة عضوية بنسبة 2.62%، وعلى نسبة كربون إلى نتروجين تساوي 8.4. في حالة تعقيم التربة، لم يحصل تفكُّك، أو كان قليلاً، خلال مدة 9 الأشهر، أما في حالة التربة غير المعقَّمة، فقد تفكَّك نحو 75% من كتلة الهدروكربون الأصلية خلال تلك المدة. وكانت ثمة فوارق كبيرة في معدلات تفكُّك أصناف الهدروكربون. فقد تفكَّكت جميع الألكانات المنخفضة الكتلة المولية تقريباً (التي تقل عن 27 ذرة كربون) في غضون 16 يوماً. وكان ثمة تفكُّك أبطأ للمركَّبات المتفرعة السلاسل والمركَّبات العطرية. أما المادة المتبقية التي لم تتفاعل، فقد كانت مزيجاً معقداً من المواد الهدروكربونية ذات الكتلة المولية الكبيرة.

5. تخضع مجموعات وظيفية معينة من جزيئات المبيدات الحيوية أيضاً إلى عمليات أكسدة، مع أن تفاعلات الحلمهة الحيوية غالباً ما تبتدئ سلسلة التفكيك. ويمكن لذرة كبريت ثيوإثِر (thioether sulfur) أن تتأكسد بخطوتين، في الأولى إلى السلفوكسيد (sulfoxide)، وفي الثانية إلى السلفون:



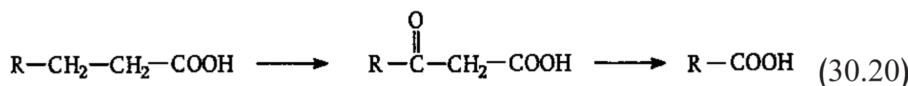
(28.20)

ويخضع لهذه الأكسدة أيضاً الألديكارب (alicarb)، وهو مبيد حشرات فعال واسع الطيف، ومبيد قُراد (والعناكب)، ومبيد ديدان (وديدان خيطية) (التفاعل 29.20). وعلى غرار حالة الباراثيون، يتصف المَثيل المؤكسَد بسمِّية أشد من سمِّية المركَّب الأصلي:



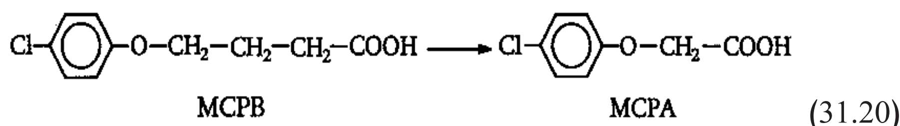
(29.20)

6. ثمة تفاعل أكسدة آخر هام جدا هو الأكسدة بيتا β-oxidation للسلاسل الجانبية في الحموض الدهنية بوساطة كيتون. وتعطي تلك الأكسدة حمضاً تنقصه ذرتا كربون في السلسلة:



(30.20)

يتحوَّل حمض زبدة ثنائي (ثنائي فينوكسي ميثيل رباعي الكلور) 2-(4-chloro-2-methylphenoxy) butryic acid (MCPB)، وهو مبيد أعشاب يُستعمل للحد من الأعشاب الطفيلية قبل إنتاش الحبوب وأعشاب المراعي، بواسطة هذا التفاعل إلى حمض خل فينوكسي ثنائي ميثيل رباعي الكلور 4-chloro-2-methyl-phenoxyacetic acid (MCPA):

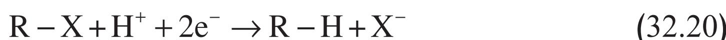


(31.20)

الإرجاع (الاختزال) (Reduction)

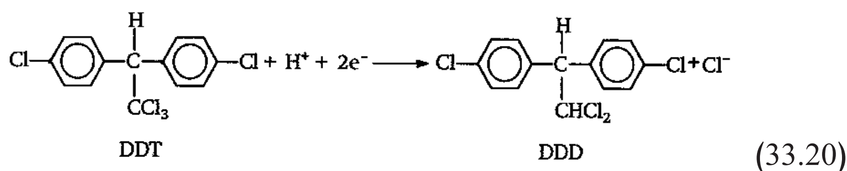
تحصل تفاعلات الإرجاع ضمن ظروف بيئية ذات عامل نشاط إلكتروني pE منخفض القيمة، من قبيل تلك التي رصدنا حصولها في المياه الجوفية والتربة المغمورة الفقيرة بالأكسجين. وتحصل في تلك الحالات بعض سيرورات التفكيك الحيوية الهامة والمحدَّدة تماماً. وفيما يلي أربعة أمثلة عليها.

1. إزالة الهلجنة (dehalogenation) هي سيرورة رئيسية لتفكيك المركَّبات العضوية المُهلجَنة المقاوِمة. ففي حين أن تفكيك هذه المركَّبات بالأكسَدة يتصف بالبطء، فإن تفكيكها بالإرجاع غالباً ما يكون سريعاً. ويُستفاد هنا من زيادة المعدل في بعض سيرورات معالجة مياه الفضلات بغية تعزيز تفكُّك المركَّبات المُهلجَنة الموجودة في تلك المياه. وهي أيضاً وسيلة ممكنة لإزالة سمِّية المركَّبات المُهلجَنة في مِكَبٍّ صحي. ويمكن استعمال الحديد الصفري التكافؤ مُرجِعاً معطياً للإلكترونات لزيادة معدل التفاعل. وقد جرى تحديد آليتين عامتين لإزالة الهلجنة. يأخذ التفكيك بالهدرجة (hydrogenolysis) الصيغة التالية:



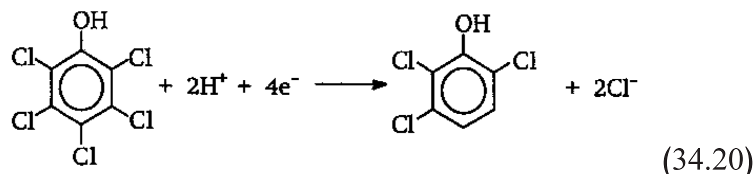
$$R - X + H^+ + 2e^- \rightarrow R - H + X^- \quad (32.20)$$

ويُرجع الـــ د.د.ت إلى الـــ د.د.ي بهذه الطريقة (قارن بالتفاعل 1.20):



(33.20)

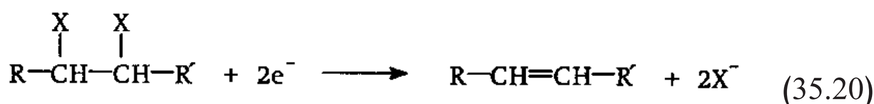
ويُرجع فينول خماسي الكلور (pentachlorophenol)، حافظ الخشب الشائع، على نحو مشابه إلى فينول ثلاثي الكلور (trichlorophenol):



(34.20)

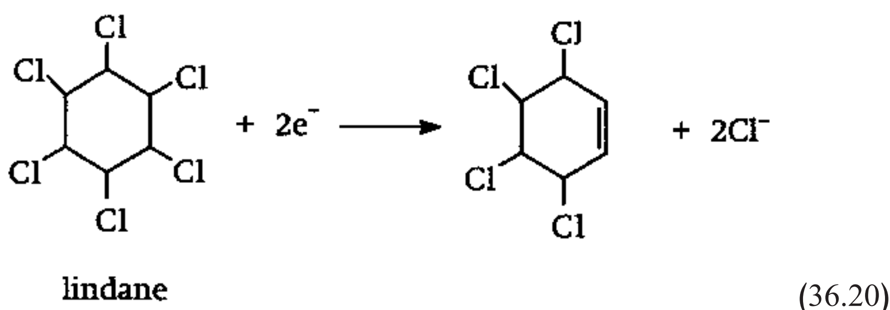
وإضافة إلى معدن الحديد، يعمل كثير من المواد الهدروكربونية في المِكَبات والرواسب والتربة معطيات إلكترونات لتحقيق تفاعلات إرجاع مزيلة للكلور.

2. يُسمى نوع ثان من تفاعل إزالة الهلجنة المُرجِع إزالة الهلجنة المحلية، لأن مجموعات الهالوجين المغادرة تترتب على نحو متجاور (أي 1,2) في المركّب:



(35.20)

لقد رُصِدت هذه الآلية مع الليندان (lindane) في التربة المغمورة وفي الوحل الفقير بالأكسجين:



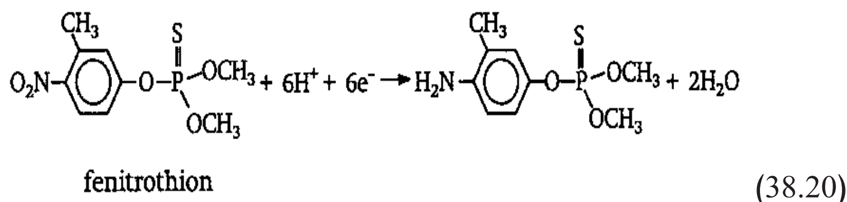
(36.20)

3. إرجاع مجموعات النترو هو سيرورة متعددة الخطوات، وإذا استمرت حتى الاكتمال، كان التفاعل الإجمالي هو التالي:

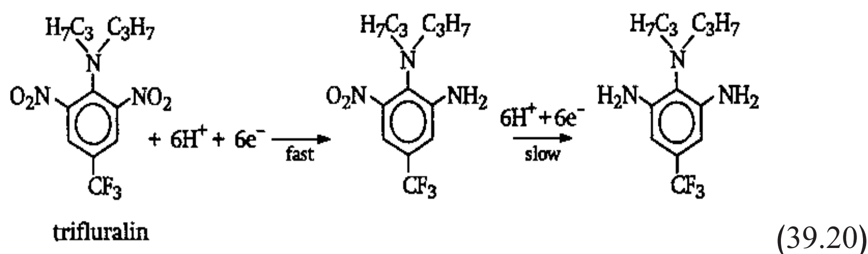


$$R - NO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow R - NH_2 + 2H_2O \quad (37.20)$$

ويخضع مبيد الحشرات فنيتروثيون (fenitrothion) ومبيد الأعشاب فلورالين الثلاثي (trifluralin) إلى تحويلات من هذا القبيل ضمن ظروف إرجاعية:

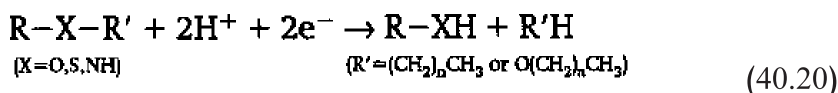


(38.20)



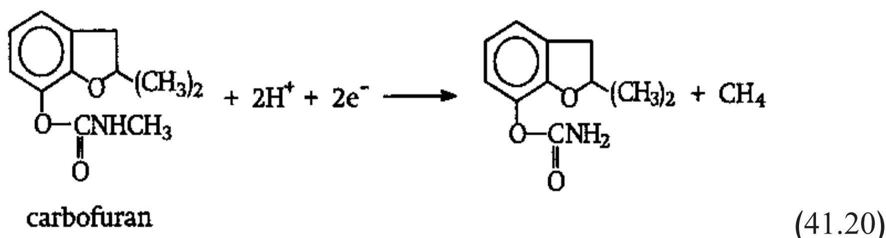
(39.20)

4. والنوع الرابع من تفاعلات الإرجاع يتضمن إزالة الألكَلة (dealkylation) أو إزالة الألككْسَلة (dealkoxylation):

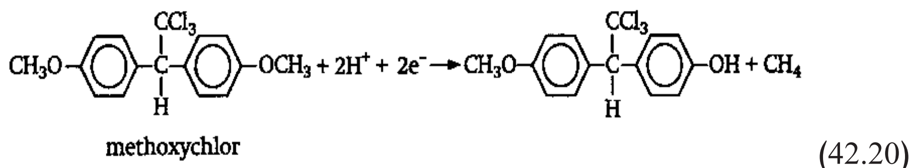


$$R-X-R' + 2H^+ + 2e^- \rightarrow R-XH + R'H \quad (X=O,S,NH) \quad (R'=(CH_2)_nCH_3 \text{ or } O(CH_2)_mCH_3) \quad (40.20)$$

يعمل هذا التفاعل في حالة الكربوفوران (carbofuran)، والمبيد الحشري كربامات، والميثوكسيكلور الشديد الصلة بالـــ د.د.ت:



(41.20)



(42.20)

معدلات تفاعلات التفكُّك (Rates of degradative reactions)

صحيحٌ أن جميع التفاعلات المذكورة آنفاً تحصل وتؤدي إلى تفكُّك المبيدات الحيوية في البيئة، إلا أن المعدلات التي تحصل بها التحولات تؤدي دوراً هاماً في تحديد إنْ كان المركَّب الأصلي سوف يؤذي البشر والمتعضيات الأخرى التي ليست هدفاً لها. ومن الواضح أن الطبيعة الكيميائية للمادة على درجة عالية من الأهمية (لأن الاستقرار الجزيئي يتناسب عكساً مع معدل التفكُّك)، لكن المعدلات تعتمد أيضاً على توفُّر المتفاعلات الأخرى وعلى الحالة البيئية العامة. فالتفكُّك الضوئي والسيرورات الحرارية الحيوية واللاحيوية يمكنها جميعا أن تُسهم في تجزئة الجزيء. ويختلف المدى الذي تصل إليه تلك التفاعلات كثيراً من بيئة إلى أخرى، حتى فيما بين البيئات المكروية، ولذا ثمة حاجة إلى دراسات متخصصة بكل حالة على حدة. وفي هذا السياق، ثمة حاجة إلى عناية فائقة في نقل المعلومات من التجارب المخبرية إلى مكان التطبيق في الحقل. فيما يلي مناقشة لبعض الاعتبارات الهامة التي يجب أخذها في الحسبان.

طبيعة مبيد الحيوية (The nature of the biocide)

يمكن استخلاص استنتاجات عامة جداً من البيانات الحالية عن ديمومة فئات المبيدات الحيوية. يتضمن الجدول 4.20 ملخصاً لبعض المعلومات الخاصة بعدة أصناف هامة من المبيدات، وقد عُرِّفت الديمومة في الجدول بأنها عموماً المدة التقريبية اللازمة لتفكُّك 75% من المبيد في الحقل ($t_{3/4}$).

درجة الحرارة (Temperature)

فيما يخص جميع التفاعلات الحرارية اللاحيوية، تؤثِّر درجة الحرارة في معدل التفاعل وفقاً لعلاقة أرِّنيوس. وتحصل حالة مشابهة في التفاعلات الحيوية حيث توجد لكل متعضٍ مكروي درجة حرارة مثلى خاصة به. وتتوقف معظم التفاعلات التي تقوم بها المتعضيات المكروية عندما تنخفض درجة الحرارة إلى ما دون الصفر المئوية. وترتفع درجات الحرارة في ظروف متطرفة، من قبيل تلك التي تحصل حين تعرُّض التربة الغامقة إلى أشعة شمس شديدة، حيث تصل درجة حرارة التربة السطحية إلى ما يزيد على 50 درجة مئوية، وهي درجة تكفي لقتل بعض المتعضيات الأليفة لدرجة الحرارة المعتدلة.

الجدول 4.20 ديمومة المبيدات الحيوية في البيئة(*)

صنف المبيد	الديمومة $t_{3/4}$ (شهر)(**)
مواد هدروكربونية مكلوَرة	من 16 حتى أكثر من 24
بولة، تريازين	من 3 حتى أكثر من 18
حمض الصمغ (البنزويك)، أميد	12−3
فينوكسي، تولويدين، نتريل	6−1
فوسفور عضوي	3−0.2
كربامات، حمض أليفاتي	3−0.5

(*) C. A. Edwards, *Persistent Pesticides in the Environment*, 2nd ed. (Cleveland, Ohio: CRC Press, 1973).

(**) $t_{3/4}$ هي المدة اللازمة لتفكُّك 75% من المبيد في الحقل.

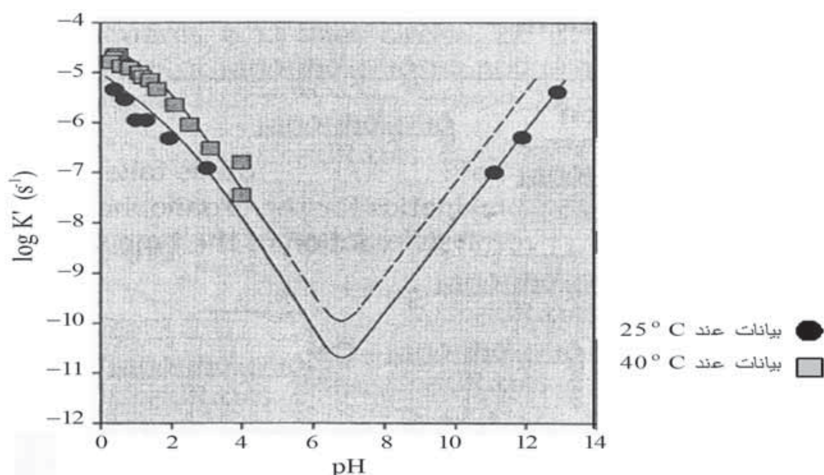
الرطوبة (Moisture)

الرطوبة ضرورية لكثير من التفاعلات اللاحيوية ولمعظم التفاعلات الحيوية. فجميع المتعضيات المكروية تقريبا يحتاج إلى وفرة في الرطوبة كي تنشط، وتزداد معدلات التفكُّك إلى أن تصل رطوبة التربة إلى مقدِرتها العظمى على الإمساك بالماء في الحقل. وعند هذه المرحلة التي تسمى المقدِرة الحقلية (field capacity)، تكون التربة رطبة، لكن معظم فراغاتها يبقى ممتلئاً بالهواء. وبوجود مزيد من الرطوبة، تصبح التربة مشبعة وتمتلئ المسامات كلياً بالماء. في هذه الظروف يُصبح انتقال الأكسجين من الجو إلى التربة محدوداً، وتتكوَّن ظروف مُرجِعة فقيرة بالأكسجين، وتتحول المتعضيات المكروية إلى أجناس لاهوائية مطاوعة غذائياً. ويمكن حينئذ لآلية التفكُّك أن تتغيَّر كثيراً.

خواص التربة مع الماء− pH (Soil/water properties-pH)

لا يمكن للحموض أو الأسُس أن تعزِّز الحلمهة إلا باستبدال أليف النوى، ولذا فإن ثمة اعتماداً قوياً على قيمة pH (الشكل 1.20). والمثال المبيَّن هنا هو مثال خاص، إلا أنه مشترَك بين كثير من المبيدات الحيوية. يتصف تفكُّك الأترازين بأنه سريع في المحاليل الحمضية والقاعدية، وبطيء جداً عند قيم pH المعتدلة التي توجد في معظم البيئات. وعند pH=6، يوافق ثابت معدل شبه الدرجة الأولى، الذي يساوي نحو $10^{-10}\ s^{-1}$، عمر نصف يزيد على 200 سنة. أما خارج المخبر، فإن حلمهة الأترازين

تحصل ضمن ظروف معتدلة على لما يبدو. ويعود هذا جزئياً إلى أن عامل حموضة التجمُّع المائي أو محلول التربة لا يدل على التوفُّر الفعلي للبروتونات أو أيونات الهدروكسيل للمبيد. يُضاف إلى ذلك أن أجناساً أخرى عضوية أو لاعضوية يمكن أن تسرِّع التفاعل، ولذا يجب أيضاً الأخذ في الحسبان للبيئة المكروية التي توفرها الأجناس المنحلة أو الأطوار الصلبة.



الشكل 1.20 منحني ثابت المعدل بدلالة pH للمبيد الترايازيني أترازين. الشكل قائم على بعض البيانات التجريبية والمستقرأة الواردة في:

Steven J. Plust [et al.], "Kinetics and Mechanism of Hydrolysis of Chloro-l,3,5-triazines, Atrazine," *Journal of Organic Chemistry*, vol. 46, no. 18 (1981), pp. 3661-3665.

خواص التربة مع الماء- المادة العضوية
(Soil/water properties-organic matter)

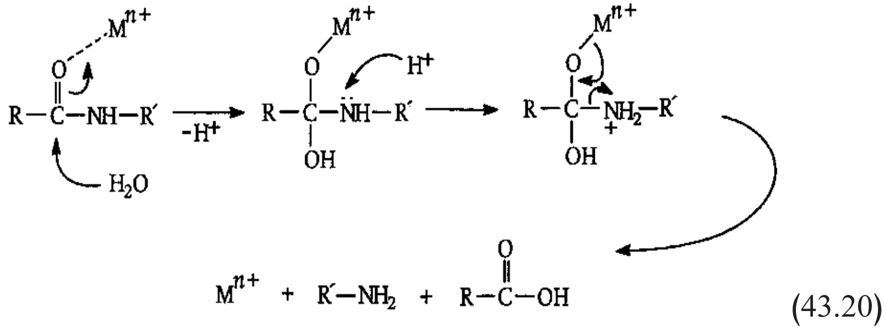
توفِّر المادة العضوية الطبيعية أيونات الهدروجين من خلال تفكُّك المجموعات الحمضية، ولذا تكون واحدة من المكوِّنات البيئية التي تحدِّد الــ pH الإجمالية وتوفُّر البروتونات محلياً. يمكن للمادة العضوية الطبيعية المنحلة أو الصلبة أن تتبادل التأثيرات بقوة مع كثير من المركَّبات العضوية، وفقاً لما هو مبين في الفصل الثاني عشر. وحينئذ تُبدي الأجناس المعقَّدة تفاعلية مختلفة، معزَّزة أو مضمحلة. ولعل أكثر مفاعيل المادة العضوية الطبيعية في التفكيك أهمية هو ما يخص السيرورات الحيوية. فالتربة الغنية بالمادة العضوية تحتوي عادة على كمية كبيرة من المتعضيات المكروية. والمتعضيات

غيرية التغذية، تعريفاً، تحتاج إلى مركَّبات عضوية سابقة التركيب، ولذا، في أثناء استعمالها للمادة العضوية الطبيعية، تستطيع التشارك في استقلاب المركَّبات الغريبة. والأجناس المخمِّرة (zemogenous) التي تستعمل مبيد حيوي معين تُسهم أيضاً في التفكيك.

خواص التربة مع الماء– الأجناس اللاعضوية

(Soil/water properties-inorganic species)

من المعروف أن أيونات المعادن المنحلة تحفِّز بعض تفاعلات التعويض الأليفة النوى. وبتكوين معقَّد بواسطة ذرة معطية للإلكترونات، من قبيل ذرة الأكسجين، تُسحب الإلكترونات من الجزيء، وهذا ما يجعله أكثر عرضة للهجوم عليه من قبل أليف نوى مثل الماء. والتفاعل 43.20 الذي يمثِّل حلمهة أميد مثال على ذلك:



(43.20)

لاحظ ثانية أن النواتج النهائية، في السلسلة المبيَّنة، يمكن أن تكتسب البروتونات بدرجات مختلفة تبعاً لقيمة pH الإجمالية أو المحلية.

ويمكن للمعادن ذات الترابط السطحي أن تحقِّق نفس التحسين. فمثلاً، لقد أُثبت أن مركَّبات الفوسفور العضوية تتحلْمه بسرعة أكبر بوجود أكاسيد حديد وألمنيوم مائية، من قبيل تلك التي توجد في بعض أنواع التربة المدارية وفي الطبقات الرسوبية للبودزول والبرونيسول.

وإلى جانب كوْن معدنيات تربة معينة، منها أكسيد الحديد (III) المائي (بصيغة ليمونيت أو غوتيت)، متوفرة لتكوين معقدات مع مبيدات حيوية عضوية، فإنها تقوم بالأكسدة معزِّزة أكسدة المادة العضوية التي في التربة. من ناحية أخرى، توفِّر معدنيات

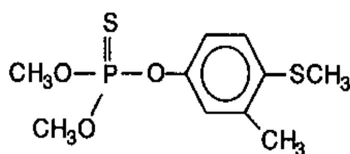
من قبيل كبريتيد الحديد (البايرايت) مواقع للإرجاع عند الملتقى بين المادة الصلبة والماء المحيط. ووفقاً لما أشرنا إليه آنفاً، تتصف المادة العضوية الطبيعية، وخاصة المادة غير المتفكِّكة نسبياً ذات نسبة الأكسجين إلى الكربون الصغيرة، بأنها أيضاً عامل إرجاع من حيث الجوهر تستطيع الإسهام في تعزيز ظروف انعدام الأكسجين والبيئة المُرجِعة.

حساب معدلات تفكُّك المبيدات الحيوية (Kinetic calculations)

من الشائع في حساب معدلات تفكُّك المبيدات الحيوية، وحساب موسِطات التغيُّرات المقترنة بتفاعل معين، افتراض أن السيرورة هي سيرورة من المرتبة الأولى. وهذه فرضية معقولة في كثير من الحالات لأن المبيد الحيوي يوجد عادة بتركيز صغير جداً مقارنة بالمتفاعلات الأخرى (الماء والمادة العضوية، على سبيل المثال) في بيئة التربة.

المثال 1.20 **معدل التفكُّك**

أخذنا مثالاً للتقدير الكمي لمعدل التفكُّك من دراسة لعدد من المبيدات، منها حالة استُقصيت فيها تغيرات موسطات تفكُّك مبيد الحشرات الفوسفوري العضوي فِنثيون[3] fenthion. أما سيرورة التفكُّك فهي تفاعل حلمهة من النوع المبيَّن في التفاعل 12.20.



fenthion

يبيِّن الشكل 2.20 تغيُّر التفكُّك معبَّراً عنه بنسبة مئوية من الفنثيون المتبقي بدلالة الزمن عند درجتي حرارة (6 و $22^{\circ}C$) في المخبر. واستُعمل في التجربة ماء نهر عامل حموضته يساوي 7.3، وجرى ترشيحه بواسطة مرشِّح $0.7\,\mu m$. وأُجريت التجربة

---

[3] S. B. Lartiges and P. P. Garrigues, "Degradation Kinetics of Organophosphorus and Organonitrogen Pesticides in Different Waters under Various Environmental Conditions," *Environmental Science and Technology*, vol. 29, no. 5 (1995), pp. 1246-1254.

في العتمة كي لا يحصل تفكُّك ضوئي. وفيما يلي بعض الملاحظات على النتائج الواردة في الشكل:

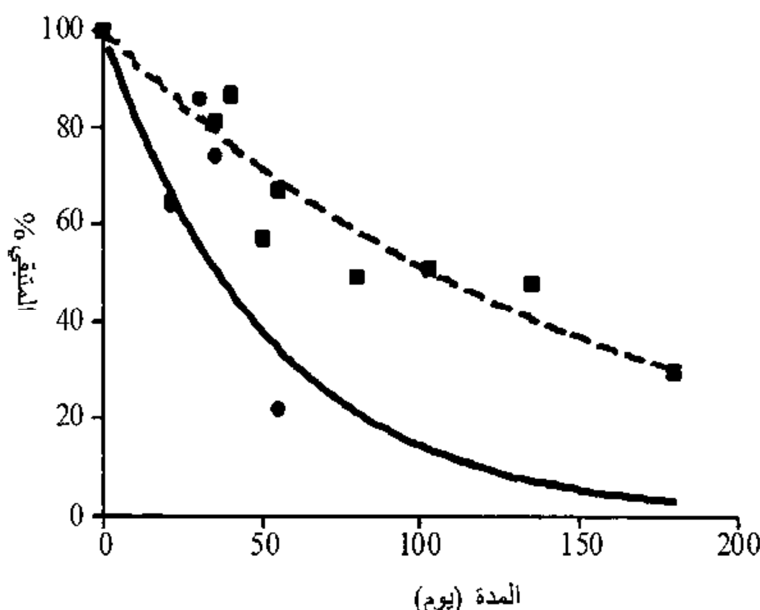
- يُعتبر تبعثُر البيانات مميِّزاً للنتائج التي حُصِّلت من الماء والتربة بعد الاستخلاص والتحليل بالفصل الاستشرابي. وقد رُسم أفضل منحنٍ أسِّي موافق للنقاط.
- وفقاً لما هو متوقَّع، تزايد معدل التفكُّك مع ازدياد درجة الحرارة. ونظراً إلى عدم تعقيم العينات، ليس من الممكن تحديد إنْ كان التفكُّك حيوياً أو غير حيوي.
- حُصِّلت بيانات إضافية عن عينات لم تُرشَّح، وذلك بغية تحديد إنْ كانت المواد الصلبة قد جعلت المبيد مستقراً تجاه التفكُّك أم عزَّزت تفكُّكه. ولم تكن النتائج حاسمة.

باستعمال نقاط البيانات الأصلية، وافتراض أن تغيُّر التفكُّك من المرتبة الأولى ($C_t = C_0 e^{-Kt}$)، يمكن تقدير قيمة ثابت المعدل K من منحني $\ln(C_t/C_0)$ بدلالة للزمن (الشكل 3.20). يُبيِّن المنحني علاقة خطية (مع بعثرة ملحوظة) يمثِّل فيها ميل أفضل مستقيم موافق للنقاط قيمة $-K$ بواحدة مقلوب الزمن. في تفاعل المرتبة الأولى، يكون عمر النصف مستقلاً عن التركيز الأصلي للمتفاعل ويُعطى بـــ $t_{1/2} = (\ln 2)/k$.

إذن، في حالة الفنثيون الموجود في ماء النهر المرشَّح، يساوي ثابت المعدل $0.0066\,\text{days}^{-1}$، ويساوي عمر النصف $105\,\text{days}$ عند 6°C، و $0.0194\,\text{days}^{-1}$ و $36\,\text{days}$ عند 22°C (قامت حساباتنا على البيانات المعطاة في المرجع). إن هذه النتائج تدعم الاستنتاجات القائلة بأن معدَّلات التفكُّك تزداد مع ازدياد درجات الحرارة.

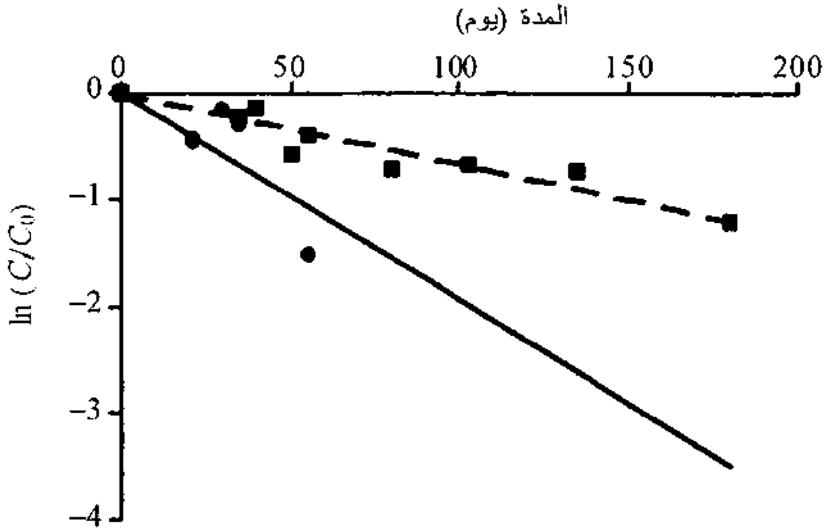
يمكن استعمال البيانات التي حُصِّلت عند درجتي الحرارة المذكورتين في علاقة أرِّنيوس ($K = \text{A}e^{-E_a/TR}$) التي تربط ثابت المعدَّل بعامل التردد A وطاقة تفعيل السيرورة E_a لحساب قيمة هذه الطاقة. في هذا المثال، تساوي E_a في الماء المرشَّح $20\ \text{kJ mol}^{-1}$. وهذه القيمة أصغر من قيم مجال طاقات التفعيل المعتادة في حلمهة الإستر التي تساوي عادة $40\text{-}80\ \text{kJ mol}^{-1}$. ومع ذلك، فإن تبعثر البيانات التي استُعملت في الحسابات ينطوي على أنه من غير الحكمة الافتراض بأن النتيجة المحسوبة تختلف كثيراً عن مجال القيم الأخيرة.

النقطة الرئيسية 2.20 تتفكَّك المبيدات الحيوية بسيرورات حيوية وغير حيوية (ومنها التفكُّك الضوئي). ويعتمد استقرار تلك المبيدات على بنيتها الكيميائية وعلى توفُّر المتفاعلات والمتعضيات المكروية اللازمة لتفكيكها، وعلى عوامل بيئية أخرى متنوعة. وتنفرد نواتج التفكُّك بخواص سمِّية خاصة بها.



الشكل 2.20: تغيُّرات تفكُّك الفنثيون في تجربة مخبرية حُلَّ فيها المبيد في ماء نهر مرشَّح. تمثِّل المربعات بيانات عند 6°C، وتمثِّل الدوائر بيانات عند 22°C. اقتُبست البيانات من:

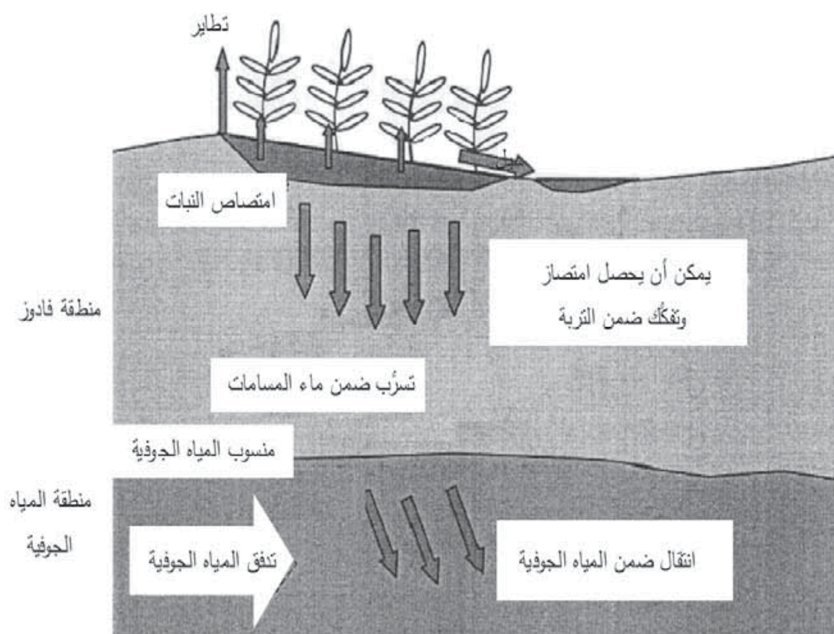
S. B. Lartiges and P. P. Garrigues, Degradation Kinetics of Organophosphorus and Organonitrogen Pesticides in Different Waters under Various Environmental Conditions," *Environmental Science and Technology*, vol. 29, no. 5 (1995), pp. 1246-1254.



الشكل 3.20: منحنيان لتغيُّرات تفكُّك الفنتيون عند $6^{\circ}C$ **(المربعات) و** $22^{\circ}C$ **(الدوائر). يساوي ميل المنحني الأول** $-0.0066\,\text{days}^{-1}$ ، $(R^2 = 0.882)$ ، **ويساوي ميل الثاني** $-0.0194\,\text{days}^{-1}$ ، $(R^2 = 0.632)$.

3.20 حركة مبيدات الحيوية (Mobility of biocides)

العامل الثاني المتعلق بسلوك المبيدات الحيوية البيئي هو مقدرتها على الانتقال عبر أقسام البيئة. تُرشُّ المبيدات عادة فوق الحقول المزروعة بنباتات في قيد النمو فعلاً. ويتماس المبيد حينئذ مع التربة، ويمكن للمطر أو مياه الري أن تحمله إلى عمق التربة، أو جانبياً إلى الأنهار والتجمُّعات المائية الأخرى. وبالمثل، سوف تبقى المبيدات الأخرى المتسربة أو المطمورة في مكانها أو تنتقل بواسطة الماء الموجود فوق التربة أو ضمنها. وثمة عدد من الآليات لانتقالها أو اضمحلالها عند سطح التربة أو ما دونه (الشكل 4.20).



الشكل 4.20: الآليات المسؤولة عن حركة واضمحلال المبيدات الحيوية في التربة والبيئات المقترنة بها.

النقل المائي (Aqueous transport)

تتحرك المبيدات الحيوية عبر التربة ضمن كل من الطورين الغازي والسائل. وفي معظم الحالات، يُعتبر النقل بالطور المائي أكثر السيرورات أهمية. ففي حالة الماء، تنزل الكيماويات إلى الأسفل بالتسرب ضمن ماء المطر ومياه الري، وتصعد إلى أعلى بالمفعول الشعري في التربة الجافة غير المروية، وتتحرك جانبياً على المنحدرات وضمن مكامن المياه الجوفية.

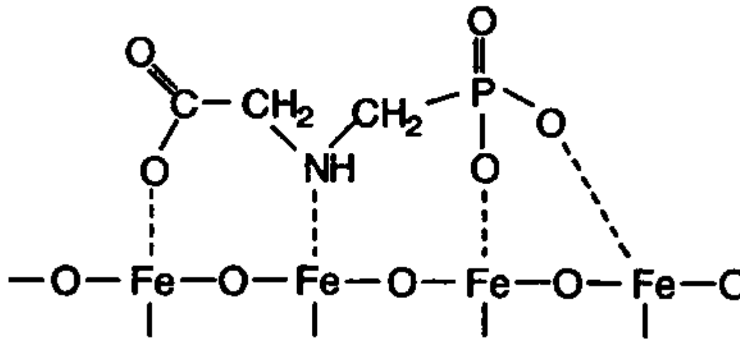
وتعتمد سهولة حركة المبيد الحيوي ضمن التربة، أو نزعته لبقائه ثابتاً فيها، على الخواص المشتركة للمادة الكيميائية المعنية والتربة. والخاصية التي غالباً ما تُحسب في هذه الحالة هي ثابت توزُّع الأوكتانول والماء K_{OW} الوارد في الفصل الرابع عشر. فوفقا لما جرى تبيانه هناك، يمكن ربط هذا الموسِط تجريبياً بمعاملين آخرين، وثيقَيْ الصلة به، هما الـــ K_{OM} الذي يصف التوزُّع بين الماء والمادة العضوية، و الـــ K_{OC} الذي يصف

التوزُّع بين الماء والكربون العضوي[4]. ويرتبط الموسِطان الأخيران بمعامل التوزُّع الأساسي K_{d}، الذي يمثِّل نسبة تركيز المركَّب في التربة إلى تركيزه في الماء المقترن بها، بالعلاقتين 44.20 و45.20:

$$K_{\mathrm{OM}} = K_{\mathrm{d}} f_{\mathrm{OM}} \tag{44.20}$$

$$K_{\mathrm{OC}} = K_{\mathrm{d}} f_{\mathrm{OC}} \tag{45.20}$$

f_{OM} و f_{OC} هما نسبتي المادة العضوية والكربون العضوي في التربة. تذكَّر أن الفرضية الهامة هنا هي أن نسبة المادة العضوية في التربة مسؤولة فقط عن امتصاز مركَّب المبيد والاحتفاظ به. وهذا ليس صحيحاً في الحالات التي تؤدي فيها تأثيرات متبادلة بين معدنيات التربة وأجناس معينة دوراً هاماً في الاحتفاظ به. فالروابط القوية المتكوِّنة بين مجموعات الكربوكسيلات والأمين والفوسفونات (phosphonate) في مبيد الأعشاب غليفوسات (الشكل 5.20) والحديد في معدنيات الأكسيد المائي، توفِّر مثالاً للاحتفاظ بالمبيد بواسطة المكوِّنات غير العضوية في التربة. وبرغم وجود استثناءات من هذا القبيل تخص الغليفوسات، تُستعمل العلاقتان المذكورتان آنفاً على نطاق واسع، وهما تقريب مقبول غالباً.



الشكل 5.20: روابط بين الغليفوسات وسطح معدني من أكسيد الحديد.

---

[4] K_{OC} هو موسط بديل لوصف توزيع الأجناس بين المادة العضوية والماء بافتراض أن الكربون العضوي يمثِّل 60% من المادة العضوية (المقطع 3.12). $\mathrm{OM}=1.7\times\mathrm{OC}$ و $K_{\mathrm{OC}}=1.7\times K_{\mathrm{OM}}$ وOM تعني مادة عضوية وOC تعني كربون عضوي.

انظر في ثوابت التوزُّع الثلاثة التي ذُكرت. يُستعمل K_d لتحديد توزُّع المبيد الحيوي بين التربة والماء *في حالة معينة*. ومن ناحية أخرى، K_{OW} هو خاصية جوهرية للمبيد نفسه.

والموسطان الوسيطان K_{OC} و K_{OM} مفيدان جداً. ففي حين أنهما من خواص المادة الكيميائية نفسها، يمكن تحويلهما بسهولة إلى قيمة لـــ K_d إذا كان نسبة المادة العضوية أو الكربون العضوي في التربة معروفة.

يتضمن الجدول 5.20 مجالات قيم K_{OC} وقيم K_d الموافقة لها (بافتراض 1% من الكربون العضوي) وقيم R_f. وقد حُسبت قيم K_{OC} باستعمال تراكيز مقدَّرة بـــ $\mu g\, g^{-1}$ (في التربة) و $\mu g\, mL^{-1}$ (في الماء)، ولذا كانت واحداته $mL\, g^{-1}$. وقد استُعير التابع[5] R_f من الفصل الاستشرابي، وهو يُعبِّر عن انتقال المركَّب بالنسبة إلى المذيب المائي. وعندما يكون $K_{OC} = 0$ و $R_f = 1$ لا يكون ثمة تأثيرات متبادلة مع التربة. لذا يتحرك المركَّب بحرية مع الماء. وعندما يكون K_{OC} كبيراً جداً، ويقترب R_f من الصفر، فإن ذلك يعني أن المركَّب مشلول الحركة كلياً.

الجدول 5.20 معاملات التوزُّع والخواص الحركية لفئات مختلفة من المركَّبات العضوية في التربة

الصنف (الشائع)	الحركية	R_f	$K_d\ (mL\, g^{-1})$	$K_{OC}\ (mL\, g^{-1})$
حموض أليفاتية	عالية جدا	0.7−1	0.5−0	50−0
كارباماتات	عالية	0.4−0.7	1.5−0.5	150−50
حموض بنزوية	متوسطة	0.2−0.4	5−1.5	500−150
ترايزينات	منخفضة	0.05−0.2	20−5	2000−500
فوسفاتات عضوية	ضئيلة	0.02−0.05	50−20	5000−2000
كلورات عضوية	معدومة	0.02>	50<	5000<

[5] R_f هو عامل الاحتفاظ (retention factor)، وهذا مصطلح يعبِّر عن حركة مادة محلولة عبر طبقة رقيقة في تجربة فصل استشرابي. ويُعرَّف بنسبة المسافة التي تنتقلها المادة إلى المسافة التي تنتقلها في مدة معينة أثناء تجربة فصل استشرابي.

يوضِّح الاشتقاق والمثال التاليين كيفية التنبُّؤ بمعدل حركة المبيد الحيوي في طور التربة المائي:

$$R_f = \frac{\text{معدل حركة المبيد المنحل}}{\text{معدل حركة الطور المائي}} \qquad (46.20)$$

بافتراض حالة التوازن، وبأخذ حجم معين من منظومة التربة والماء، يكون تعريف R_{f} مكافئاً لـ:

$$R_f = \frac{\text{مقدار المبيد المنحل في الطور المائي}}{\text{المقدار الكلي للمبيد المنحل}}$$

$$= \frac{\chi_{\mathrm{m}}}{\chi_{\mathrm{m}} + \chi_{\mathrm{s}}} \qquad (47.20)$$

χ_{m} هو مقدار المبيد المنحل في الطور المائي، و χ_{s} هو مقدار المبيد المُمْتصَز في التربة.

$$\frac{1}{R_{\mathrm{f}}} = \frac{\chi_{\mathrm{m}} + \chi_{\mathrm{s}}}{\chi_{\mathrm{m}}} = 1 + \frac{\chi_{\mathrm{s}}}{\chi_{\mathrm{m}}} \qquad (48.20)$$

النسبة $\chi_{\mathrm{s}}/\chi_{\mathrm{m}}$ هي نسبة مقدار المبيد المُمْتصَز في التربة إلى ذاك الذي في الطور المائي *في حجم معين من عمود الماء في وقت معين*. وترتبط هذه النسبة بقيمة K_{d} بواسطة كثافة جسَيْمات التربة (ρ) ومسامية التربة (f_{p}):

$$\frac{\chi_{\mathrm{s}}}{\chi_{\mathrm{m}}} = K_{\mathrm{d}} \times \rho \times \left(\frac{1 - f_{\mathrm{p}}}{f_{\mathrm{p}}} \right) \qquad (49.20)$$

$$R_{\mathrm{f}} = \frac{1}{1 + K_{\mathrm{d}} \times \rho \times \left(\frac{1 - f_{\mathrm{p}}}{f_{\mathrm{p}}} \right)} \qquad (50.20)$$

وباستعمال تعريف R_{f} في العلاقة 46.20، معدل حركة المبيد المنحل = $R_{\mathrm{f}} \times$ معدل حركة الطور المائي.

المثال 2.20 **معدل حركة المبيد الحيوي في المياه الجوفية**

تتحرك مياه جوفية بسرعة تساوي $2.3\,\text{cm}\,\text{h}^{-1}$ في تربة مساميتها تساوي 0.27 وتتألف من جسَيْمات كثافتها $2.6\,\text{g}\,\text{mL}^{-1}$. ويحتوي الماء على مبيد حيوي ذي معامل توزُّع $K_\text{d} = 10\,\text{mL}\,\text{g}^{-1}$.

$$R_\text{f} = 1/(1+10\times2.6\times0.73/0.27) = 0.014$$

إذن، يساوي معدل حركة المبيد:

$$0.014\times2.3 = 0.032\,\text{cm}\,\text{h}^{-1}$$

ما هي العوامل المؤثِّرة في خواص حركة المبيد؟

- المركَّب العضوي نفسه. تحدِّد السمات البنيوية للجزيء ميله النسبي إلى البقاء مقترناً بجسَيْمات التربة أو الرسوبيات أو الانتقال مع الطور المائي. ويُستدَّل على مساهمة العوامل الجزيئية في بقاء المبيد في التربة من القيم الكبيرة لــ K_OW و K_OC و K_d، ومن تلك العوامل احتواء المركَّب على مكونات هدروكربونية كثيرة والهلجنة وكونه غير قابل للتأيُّن واتصافه بقابلية تكوين روابط تكافئية مع معدنيات التربة. إن هذه العوامل تسهِّل جميع التأثيرات المتبادلة مع مادة التربة العضوية واللاعضوية، مانعة بذلك انتقال المركَّب مع الماء. من ناحية أخرى، تقترن ألفة الماء (قيم صغيرة لــ K_OW و K_OC و K_d)، ومن ثَمَّ الحركية، بالجزيئات التي تحتوي على مكونات هدروكربونية وهالوجينية محدودة، وعلى مجموعات مستقطبة قابلة للتأيُّن مميزة لبنيتها.
- التربة. أكَّدنا أن المادة العضوية هي المسؤولة إلى حد بعيد عن الاحتفاظ بالمبيد، وهذا هو سبب استعمال المعاملين K_OM و K_OC. يعود الاحتفاظ بالمبيد جزئياً إلى الطبيعة الأليفة للماء عند كثير من المواد العضوية، وإلى التأثير المتبادل مع البنى الأليفة للماء في مركَّب المبيد العضوي. ويعود الاحتفاظ بالمبيد أيضاً، لكنْ إلى حد أقل، إلى التأثير المتبادل بين المركَّب والسطوح المعدنية. ونظراً إلى أن

معظم أنواع التربة يمتلك مقدرة جيدة على مبادلة الأيونات الموجبة، يمكن للتأثيرات المتبادلة مع جزيئات المبيد الموجبة الشحنة أن تكون كبيرة جداً.

التبخُّر (Vaporization)

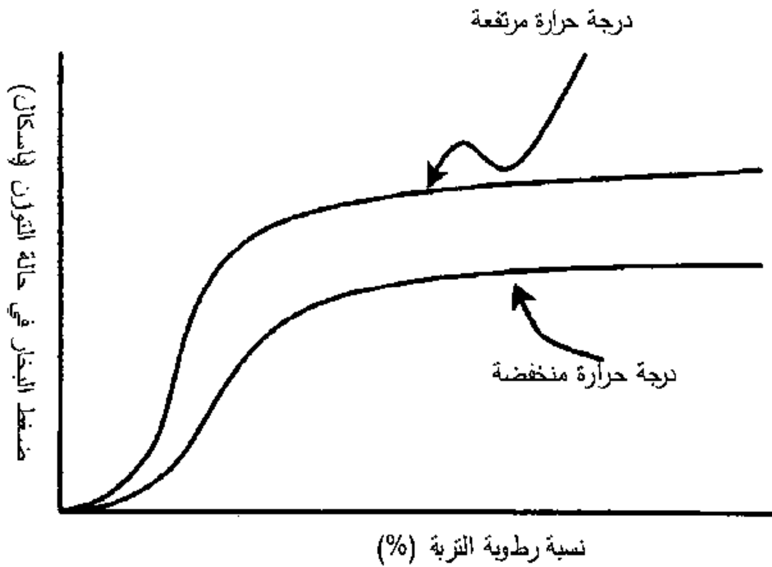
ثمة وجه آخر لحركية المبيدات الحيوية غير الانتقال عبر وسط مسامي ضمن طور مائي. فالانتقال ضمن الطور الغازي هو طريقة أخرى تتحرَّك بها المبيدات الحيوية عمودياً وأفقياً. ويحصل الانتقال ضمن الطور الغازي في التربة أيضاً، إلا أنه ليس كبيراً كالانتقال عبر الماء. لكن ما هو أهم هو الانتقال في الجو فوق سطح التربة.

والخاصية الجزيئية الأساسية التي تحدِّد قابلية مركَّب صاف للتبخُّر هو ضغط البخار الخاص به. وفيما يخص المركَّبات المعتدلة التكافئية الروابط، يعتمد هذا الضغط إلى حد بعيد على الكتلة المولية للمادة وعلى قطبيتها. فالكتلة المولية الصغيرة والبنية غير المستقطبة تسهِّل التطاير. وفيما يخص كثيراً من المبيدات الحيوية، يساوي ضغط البخار من 10^{-6} حتى 1 باسكال عند $25^{\circ}C$ (للمقارنة، تذكَّر أن ضغط بخار الماء يساوي نحو 3000 باسكال عند نفس درجة الحرارة). ومن الحالات الاستثنائية ذات ضغط البخار العالي مواد هدروكربونية صغيرة الكتلة المولية من قبيل بعض المخلفات النفطية. لكن كوْن ضغط بخار كثير من المركَّبات موضوع الاهتمام صغيراً جداً لا يعني أن التلاشي الناجم عن البخر ضئيل بالضرورة. فحتى في البيئة المفتوحة ذات حركة الهواء الضعيفة، يساوي الضغط الجوي الجزئي للمركَّب الصفر تقريباً باستثناء الطبقة الرقيقة جداً التي تقع فوق سطح المبيد. لذا يمكن أن يكون ثمة ميل ترموديناميكي قوي نحو التطاير أو التسامي:

مبيد حيوي (سائل أو صلب) ← مبيد حيوي (غازي) (51.20)

لكن مدى التبخُّر يخضع إلى المؤثِّرات الحركية على نحو أكبر كثيراً من خضوعه إلى المؤثِّرات الترموديناميكية. فمن العوامل البيئية التي تؤثِّر في معدل البخر توضُّع المبيد الحيوي (على سطح أو ضمن التربة) ودرجة الحرارة وتيارات الهواء (الرياح) وطبيعة السطح الذي يتوضَّع عليه المبيد. ويمكن للتأثيرات الكيميائية المتبادلة بين المبيد الحيوي والتربة، المماثلة لتلك التي تمنع انتقال المبيد ضمن الماء، أن تخفض كثيراً ضغط بخار التوازن وتقلِّص معدل الانتقال من الحالة الصلبة إلى الغازية.

إذا رسمنا خطاً بيانياً لضغط البخار بدلالة نسبة الرطوبة في التربة، وبافتراض تركيز ثابت للمبيد فيها، وجدنا تزايداً في ضغط البخار حتى الوصول إلى قيمة ثابتة (الشكل 6.20). وعندما تكون نسبة الماء صغيرة، تعمل القوى، التي تُبقي المبيد الحيوي المتكثِّف على جسَيْمات التربة، على تقليص مدى التبخُّر، وعندما تزداد نسبة الرطوبة، تحتل جزيئات الماء مواقع الامتزاز، فيتحرَّر المبيد ويمكن أن يصبح أسهل تبخُّراً. وتحصل منطقة تسطح المنحني حين اكتمال التغطية الأحادية الطبقة لجميع المواقع النشِطة، وعندئذ يتحرَّر المركَّب من تأثير التربة الحاضنة. وفيما يخص الأجناس المنحلة بقدر كاف، تشابه هذه الحالة حالة تبخُّر المبيد من الماء نفسه، وهي حالة يُعبِّر عنها قانون هنري في حالة التوازن (الفصل الحادي عشر).



الشكل 6.20: الضغط الجزئي في حالة التوازن لمركَّب عضوي في تربة ذات محتوى متغيِّر من الماء. عند قيم الرطوبة المنخفضة، يعود الاحتفاظ بالمركَّب إلى التأثير المتبادل مع التربة. أما القيم في منطقة تسطُّح المنحني فهي مميِّزة لضغط بخار المبيد المتطاير من محلول مائي مشبع.

وفي حالة التبخُّر من سطح صلب كسطح التربة، يُعتبر ضغط بخار المادة الكيميائية الصافية أهم خواصها الجزيئية. إلا أن ما يحدث غالباً هو أن البخر يحصل من محلول مائي حين استعمال مبيدات أعشاب للحد من أعشاب الماء الطفيلية أو رشها على

أراضي زراعة الرز المغمورة بالماء. وهنا أيضاً يحكم قانون هنري ضغط بخار الأجناس المنحلة في حالة التوازن.

ويعود الامتصاز في حالة رش المبيدات الحيوية على النباتات إلى قوى الجذب الكيميائية على سطح النبات، وإلى الامتصاص في الطبقة المغلِّفة لنسيج النبات أيضاً. وقد افتُرض في الآونة الأخيرة[6] أن أفضل وصف للبخر من سطوح النبات، ومن المادة العضوية التي في التربة أيضاً، يكون بالمعامل K_{OA} العديم الوحدات الخاص بالتوزُّع بين الأوكتانول والهواء والمماثل تماماً لمعامل التوزُّع بين الأوكتانول والماء K_{OW}. وتعليل ذلك هو أن مادة النبات تتصف بخاصية ألفة الماء والنفور منه التي يمثِّلها تمثيلاً جيداً الأوكتانول الأليف للماء والدهون. في هذه الدراسة، وقعت قيم K_{OA} الخاصة ببنزِنات الكلور وثنائيات الفينول المتعددة الكلورة والـــ د.د.ت. في المجال من 10^4 حتى 10^{12}. وتشير هذه القيم الكبيرة إلى ميل هذه المركَّبات الشديد نحو البقاء مقترنة بالنباتات النامية في بيئة اليابسة. وهذا منسجم مع التراكم الملاحَظ لمواد الكلور العضوية في النباتات والتربة. وقد تزايدت قيمة $\log K_{OA}$ خطياً مع $1/T$ ضمن المجال من $-10^{\circ}C$ حتى $+20^{\circ}C$. إن التزايد الكبير في التطاير مع تزايد درجة الحرارة هام لتحديد حركية تلك المواد وهي محمولة على الهواء في مناطق العالم المختلفة. لقد ذكرنا سابقاً "مفعول الجندب" الذي تُحمل بموجبه كيماويات من قبيل الـــ DDT، حين تحرُّرها في المناطق المدارية أو المعتدلة وتبخُّرها إلى حد ما، على تيارات الهواء إلى أماكن أخرى، ثم تتكاثف في المناطق الباردة. فحتى في حالة انعدام المصادر المحلية، رُصدت تراكيز كبيرة لمواد الكلور العضوية في المناطق القطبية.

النقطة الرئيسية 3.20 تتعلق حركية المبيد في الهواء والماء بتوزُّعه فيما بين الأطوار المختلفة. وعلى غرار الاستقرار الكيميائي، يعتمد التوزُّع أيضاً على بنية المركَّب، وعلى الخواص الفيزيائية والكيميائية للتربة والهواء.

[6] Tom Harner and Don Mackay, "Measurement of Octanol-air Partition Coefficients for Chlorobenzenes, PCBs and DDT," *Environmental Science and Technology*, vol. 29, no. 6 (1995), pp. 1599-1606.

4.20 قابلية التسرُّب (Leachability)

يجمع التسرُّب جوانب من الاستقرار والحركية الكيميائيين. ويُعدُّ تسرُّب المبيد الحيوي تعبيراً عن ميله إلى البقاء بدون تفكُّك والحركة ضمن طور مائي إلى مكان جديد. وهذه خاصية هامة لأن المركَّبات القابلة للتسرُّب يمكن أن تنتقل إلى أقسام أخرى من البيئة أكثر حساسية. وقد رُصدت حالات تلوَّث فيها ماء الشرب بمبيدات متسربة في أماكن كثيرة. بأخذ الاستقرار والحركية الكيميائيين معا في الحسبان، كانت ثمة محاولات لتوصيف قابلية الكيماويات العضوية للتسرُّب بطريقة بسيطة. ومن أمثلة ذلك درجة الانتشار في المياه الجوفية[7] (Groundwater Ubiquity Score (GUS)) المعرَّفة بما يلي:

$$\mathrm{GUS} = \log_{10}(t_{1/2}^{siol}) \times (4 - \log_{10}(K_{\mathrm{OC}})) \qquad (52.20)$$

$t_{1/2}^{siol}$ هو عمر النصف مقدَّراً بالأيام للتفكُّك في التربة، و K_{OC} هو معامل الامتصاز مقدَّرا بـــ $\mathrm{mL\,g^{-1}}$، وفقا للتعريف سابقاً. من الضروري أن يجري تحديد عمر النصف بالتجارب الحقلية لأن جميع معايير معدلات التفكُّك تتأثَّر كثيراً بظروف التجربة. بذلك تتضمن قيمة $t_{1/2}^{siol}$ التلاشي بالتفكُّك الحيوي واللاحيوي، والبخر أيضا. يمثِّل $t_{1/2}^{siol}$ حد الاستقرار، وتعني قيمته الكبيرة أن المركَّب مستقر ضمن الظروف البيئية ولذا يكون عرضة للتسرب. و K_{OC} هو حد الحركية، وتعني قيمته الصغيرة تأثيراً صغيراً متبادلاً مع التربة، ولذا يُسهِّل التسرُّب. يتضمن الجدول 6.20 قيما وسطى لعدد من الحالات، وما هو مقترح أن قيم GUS التي تقل عن 1.8 تميِّز جنساً ليس عرضة للتسرُّب (إما بسبب تفكُّكه بسرعة أو بسبب احتفاظ التربة به بقوة)، في حين أن قيمة أكبر من 2.8 تميِّز مركَّباً قابلاً جداً للتسرُّب. ويتضمن الجدول 6.20 أيضاً مبيدات منقاة مع قيم K_{OC} و $t_{1/2}^{siol}$ و GUS المقترنة بها.

---

[7] R. L. Gustafson, "Groundwater Ubiquity Score: A Simple Method for Assessing Pesticide Leachability," *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 8, no. 4 (April 1989), pp. 339-357.

الجدول 6.20 الخواص المتعلقة بقابلية مبيدات حيوية منتقاة للتسرُّب(*)

المبيد الحيوي	الصنف	$t_{1/2}^{siol}$ (days)	K_{OC} (mg L^{-1})	GUS(**)
بيكلورام piclpram	حمض البيكولينيك picolinic	206	26	5.98
أترازين atrazine	تريازين triazine	74	107	3.68
كربوفوران carbofuran	كاربامات carbamate	37	55	3.54
ميتولاكلور metolachlor	أميد amide	44	99	3.29
سيمازين simazine	تريازين	56	138	3.25
ألديكارب aldicarb	كاربامات	7	17	2.34
أوكساميل oxamyl	ثنائي ثيوكاربامات dithiovarbamat	8	26	2.33
كارباريل carbaryl	كاربامات	19	423	1.76
توكسافين toxaphene	كلور عضوي	9	96000	1.23
فلورالين ثلاثي trifluralin	ثنائي النتروأنيلين dinitroanilin	83	8000	0.66
كلوربيريفوس	فوسفات عضوية	54	6100	0.37
chlorpyrifos	كلور عضوي	109	13000	−0.25
هبتاكلور heptachlor	كلور عضوي	934	12000	−0.25
إلدرين ثنائ dieldrin	كلور عضوي	37	19000	−0.45
كلوردان chlordane	كلور عضوي	38000	210000	−6.09
د.د.ت. DDT				

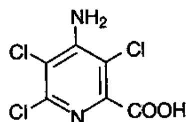
(*) لُخِّصت البيانات من:

R. L. Gustafson, "Groundwater Ubiquity Score: A Simple Method for Assessing Pesticide Leachability," *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 8, no. 4 (April 1989), pp. 339-357.

(**) درجة الانتشار في المياه الجوفية. تُعتبر المبيدات التي تقع قيم GUS الخاصة بها بين 3.25 و5.98 (أي بيكلورام حتى سيمازين) سهلة التسرُّب، وتُعتبر تلك التي تقع قيمها بين 1.76 و6.09− (أي كارباريل حتى د.د.ت.) ذات قابلية محدودة للتسرُّب.

الجدول 3.20 قيم درجة الانتشار في المياه الجوفية GUS وقابلية التسرُّب

تساوي قيمة GUS لمبيد الأعشاب بيكلورام (وهو مشتق من حمض البيكولينيك) ما يلي:



$$GUS = \log(206) \times (4 - \log 26)$$
$$= 2.31 \times (4 - 1.42)$$
$$= 6.0$$

تشير قيمة GUS الكبيرة إلى أن البيكلورام عرضة للتسرُّب. وهذا ناجم عن خاصتين: فهو يتصف بقليل من الألفة لمادة التربة العضوية (K_{OC} صغير)، إضافة إلى أنه مستقر كيميائياً في التربة (قيمة كبيرة لعمر النصف $t_{1/2}^{siol}$.

وفي المقابل، يمتلك الكلور العضوي هبتاكلور قيمة كبيرة لـــ K_{OC}، وبرغم استقراره الكيميائي، تشير قيمة GUS الخاصة به إلى ميل محدود نحو التسرُّب إلى المياه الجوفية:

$$GUS = \log(109) \times (4 - \log 13000)$$
$$= -0.23$$

وثمة مركَّب آخر مقاوم للتسرُّب نسبياً هو المبيد كارباريل:

$$GUS = \log(19) \times (4 - \log 423)$$
$$= 1.8$$

تنجم مقاومة التسرُّب في هذه الحالة إلى حد بعيد عن تفكُّك المركَّب بسهولة. أما المركَّب غير المتفكِّك نفسه فهو معتدل الحركة.

كانت ثمة محاولات كثيرة أخرى لنمذجة السلوك الفيزيائي والكيميائي والحيوي للمبيدات الحيوية في الحقل. وهذه مهمة تنطوي على التحدِّي بسبب الطيف الواسع من المركَّبات، وخاصة لأن كل حالة بيئية هي حالة معقدة وفريدة. ولعل أقل المتغيِّرات قابلية للتنبؤ به هو النشاط المكروي الحيوي الذي يعتمد بدوره على الظروف البيئية. وحين أخذ العمق في الحسبان بوصفه متغيِّراً في تطوير نماذج لديمومة المبيد وحركيته، تُضيف تغيُّرات التربة الفيزيائية والكيميائية والحيوية المكروية بُعداً جديداً إلى التعقيد. وثمة عنصر آخر، ضروري للنماذج المنقحة، يأخذ في الحسبان حقيقة أنه ليس ثمة من علاقة تُعرِّف منفردة الاحتفاظ بالمبيد. ففي بعض الحالات، رُصد احتفاظ سريع وعكوس تقريباً، وقد يكون ناجماً عن الامتزاز السطحي. وفي نفس المنظومة، يمكن لسيرورات أبطأ وغير عكوسة أن تحصل، ويُعزى ذلك إلى التغلغل فيما بين الجسَيْمات. يعني التغلغل فيما بين

الجسَيْمات أن المبيد ينتقل مع مرور الوقت إلى داخل الطور الصلب عبر المسامات المكروية أو إلى داخل الحاضنة الصلبة نفسها. وتصبح المادة المتغلغلة غير قابلة للمبادلة بسهولة مع المحلول المحيط. وهذا يمنع حركة تلك المادة وينطوي على مضامين سيئة تخص التنظيف الكيميائي والمعالجة الحيوية للتربة الملوَّثة.

وبرغم تلك المحدوديات، تبقى ثمة أهمية للنماذج والجداول لإجراء تنبُّؤات نوعية وشبه كمية بسلوك مبيدات حيوية معينة في بيئات تربة محددة.

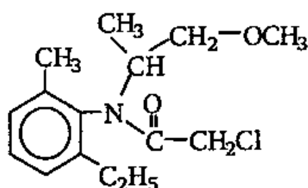
النقطة الرئيسية 4.20 يتْبع التسرُّب كلاًّ من الاستقرار والحركية. والمركَّبات المستقرة والمتحركة قابلة للتسرُّب، أما المبيدات الحيوية القابلة للتفكُّك و/أو تلك الشديدة الألفة مع الطور الصلب، فمن غير المرجَّح أن تبتعد عن مواقع تطبيقها.

مراجع للاستزادة (Additional Reading)

1. Börner, H. (ed.). *Pesticides in Ground and Surface Water*. Berlin; New York: Springer-Verlag, 1994. (Chemistry of Plant Protection; 9).
2. Grover, R. (ed.). *Environmental Chemistry of Herbicides*. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 1988. Vol. 1.
3. Larson, Richard A. and Eric J. Weber. *Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry*. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994.
4. Matolcsy, Gyo rgy, Miklós Nádasy and Viktor Andriska. *Pesticide Chemistry*. Translated by Gabriella Bogyó. Amsterdam; New York: Elsevier, 1988. (Studies in Environmental Science; 32)
5. Morrill, L. G., B. C. Mahilum and S. H. Mohiuddin. *Organic Compounds in Soils: Sorption, Degradation and Persistence*. Ann Arbor, Mich.: Ann Arbor Science, 1982.

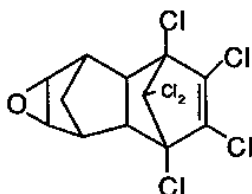
مسائل (Problems)

1. خُذ بنية المبيد الحيوي ميتولاكلور وأشِر إلى سماته البنيوية التي يمكن أن تُسهم في ارتباطه بمادة عضوية في التربة.

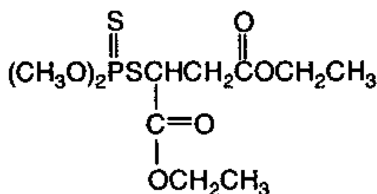


metolachlor

2. قارن القوى الكيميائية الفاعلة في احتفاظ طورَي التربة العضوي والمعدني بالمُبيدَيْن ثنائي الإلدرين والمالثيون (malathion).

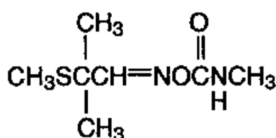


dieldrin

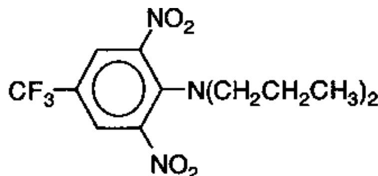


malathion

3. تجعل عاصفة مطرية الماء ينفذ حتى عمق 5 cm في تربة تحتوي على مادة عضوية بنسبة 3.6%. تنبَّأ بالمدى النسبي لحركة مبيدَيْ الأعشاب الألديكارب والفلورالين الثلاثي نحو الأسفل إذا وُضعا على التربة قبل بدء هطل المطر مباشرة.



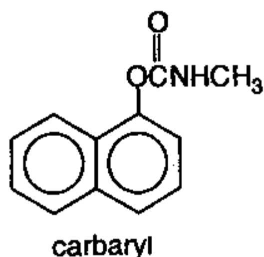
aldicarb



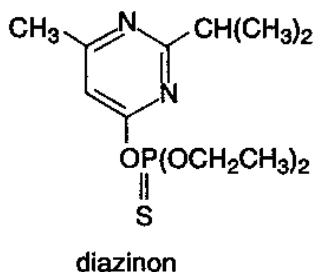
trifluralin

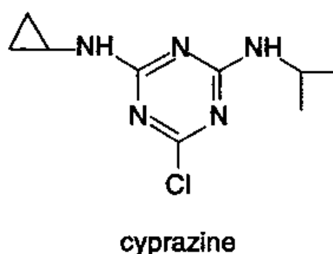
4. إن وجود ذرة هالوجين على كربون فردي، في موقع تعويض رئيسي ضمن حلقة بنزِن، يُعزِّز استقرار المركَّب مقارنة بحالة كون الهالوجين على كربون زوجي. علِّل ذلك.

5. يساوي عمر النصف $t_{1/2}$ للتفكُّك الحلمهي للمبيد الحشري كارباريل 31 يوماً عند $6^\circ C$، و11 يوماً عند $22^\circ C$. احسب طاقة تفعيل التفاعل، واكتب معادلة حلمهة هذا المبيد.

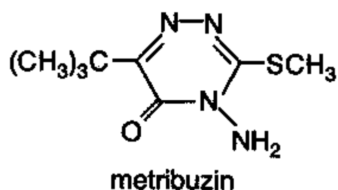


6. عند $22^{\circ}C$، يساوي عمر النصف للمركَّب الفوسفوري العضوي ديازينون (diazinon) 80 يوماً في ماء نهر، و52 يوماً في نفس الماء بعد ترشيحه. وفي المقابل، يساوي عمرا النصف للسيبرازين (cyprazine) الموافقين للحالتين المذكورتين 190 يوماً و254 يوماً. علِّل سبب إنقاص الترشيح لعمر النصف في الحالة الأولى، وزيادته في الحالة الثانية.





7. تنبَّأ بسيرورات التفكيك الكيميائية التي يمكن أن تحصل لمبيد الأعشاب متريبوزين metribuzin.



8. تساوي قيمة $\log K_{\text{OC}}$ لمبيد الحشرات ليندان 3.11، وتساوي لمبيد الأعشاب 2,4-D 1.78. افترض أن ماء المطر يحل 12 ppm من كل من المُبيدَيْن من النباتات ومن التربة السطحية ويحملهما إلى الأسفل. احسب تركيز التوازن لكل من المُبيدَيْن في التربة إذا كانت نسبة المادة العضوية في التربة 2.3%.

الفصل الحادي والعشرون

مستقبل الأرض وأرض المستقبل

(The Future Earth)

بدأنا استقصاءنا لكيمياء البيئة بتلخيص بداية تاريخ الأرض الطبيعي والمراحل الأولى منه. لقد تكوَّنت الأرض عندما بردت الغازات المحيطة بالسديم الشمسي وانكمشت لتشكِّل الكواكب. وكان كوكب الأرض المتكوِّن حديثاً كرة صلبة ذات نواة مؤلَّفة من خلائط حديدية وقشرة من أكاسيد معدنية وسليكات. وفي أثناء تاريخ الأرض، الذي امتد حتى الآن على مدى خمسة مليارات سنة، حصلت تغيُّرات كبرى ضمن قشرة الأرض وفوقها. وفي وقت مبكِّر، تكوَّن الماء وغطى في النهاية ثُلُثَيْ سطح الأرض بعمق وسطي يزيد على 3 كيلو مترات في المحيطات الكبرى. وحصلت تغيُّرات في الجو أهمها تحرُّر الأكسجين من تراكيب له مع عناصر أخرى في قشرة الأرض. وكان وجود الأكسجين في الجو جوهرياً لدعم بعض الكائنات الحية، في حين أن كائنات أخرى حافظت في نفس الوقت على مصادره ونظمتها. وبذلك أخذ العالم الذي نراه شكله الحالي، وأصبح مكاناً تزدهر فيه كائنات دقيقة ونباتات وحيوانات من جميع الأنواع يتغذى بعضها ببعضها الآخر. وفي الواقع، عملت جميع مكوِّنات الأرض الحية واللاعضوية معاً، من خلال دوراتها والتأثيرات المتبادلة فيما بينها، على جعل كوكبنا على ما هو عليه. وقد درسنا بعض تلك الدورات والمفاعيل المتبادلة.

تُعتبر حياة الإنسان قصيرة مقارنة بعمر الأرض البالغ خمسة مليارات سنة، ونحن نرى تركيب الأرض وسيروراتها في ضوء ما نشاهده في هذه اللحظة من تاريخ الأرض الطويل. إنه لمن السهل القول أن العالم الطبيعي كان دائماً كما هو. إلا أن من

الواضح أن هذا لم يكن صحيحاً في الماضي، والتغيُّرات في محيطنا سوف تستمر بالحصول. فالبراكين تثور، وتلفظ غازات في الجو، وتغيِّر المناخ الأرضي. وتنتشر مواد معدنية جديدة فوق القارات وتحت المحيطات. وتستمر القارات بالانزياح مسببة صدوعاً في القشرة ودوراناً لمياه المحيطات. وتتعرض المرتفعات إلى الحت بفعل هطل المطر، وتغيِّر العوامل الجوية الفيزيائية والكيميائية أشكال وتراكيب جسَيْمات المادة الناجمة عن ذلك الحت. وتملأ الرسوبيات البحيرات جالبة معها مغذِّيات تجعلها مفرطة التغذية وتحوِّلها إلى مستنقعات.

تحصل كل تلك الأحداث الآن وسوف تستمر في ذلك. وتتكيَّف الأرض مع تلك التغيُّرات. وتنشأ أجناس أو تنقرض تبعاً لتغيرات محيطها. وتجعل مقدرة الكائنات الحية والمكوِّنات اللاعضوية على تعديل البيئة والتكيُّف مع الظروف الناشئة بعض الناس يعتبرون الأرض نفسها كائناً حياً[1].

وقد حاولنا في هذا الكتاب تأكيد أن كيمياء البيئة تبدأ بمعرفة السيرورات الطبيعية التي حصلت والتي تحصل الآن: السيرورات التي تحدث في الجو وفي الماء وعلى اليابسة وفي البيئة الحيوية، والسيرورات التي تنتقل عبر الحدود رابطة جميع أقسام البيئة معاً.

البشر على الأرض (Humans on earth)

يعيش البشر على الأرض منذ 200 ألف سنة. إننا نعيش هنا، وباعتبارنا أحياء، نشارك في كثير من السيرورات والدورات الطبيعية. فرئاتنا تأخذ الأكسجين وتطرد ثاني أكسيد الكربون. وتحتاج أجسادنا إلى كتلة حيوية ومغذِّيات لتعيش، وتطرح الفضلات التي يجري تدويرها بعدئذ عبر الماء والتربة والنباتات والحيوانات الأخرى. إلا أننا نفعل أكثر من مجرد التنفس والأكل. فقد كان لكل حضارة أقامها البشر عبر العصور مفعولها في المحيط، وفي هذه المرحلة من تاريخ البشر، أصبح ذلك المفعول عظيماً حقاً.

وثمة سببان لذلك، هما عدد أفراد البشر والأثر البيئي الذي يولِّده كل فرد ويتركه بوصفه تَرِكة لعالَم المستقبل. وكلا العاملين هام. وفي بعض أنحاء العالم، وخاصة في

[1] J. E. Lovelock, *Gaia, A New Look at Life on Earth* (Oxford; New York: Oxford University Press, 1979).

كثير من بلدان جنوب وشرق آسيا وأفريقيا وأمريكا الوسطى والجنوبية، عدد السكان هو العامل الهام. وفي مناطق أخرى من قبيل أمريكا الشمالية وأستراليا، مثلاً، بصمة الأفراد البيئية هي التي أكثر أهمية. لقد رأينا في الجدول 6.8 أن استهلاك الفرد السنوي من الطاقة بلغ في عام 1996 في أمريكا الشمالية 325 GJ، في حين أنه بلغ 13 GJ في أفريقيا. فإذا اعتبرنا الطاقة العُمْلة المشتَركة في التطوُّر المادي، فإن ذيْنك المقدارين يعنيان أن الفرد المتوسط في شمال أمريكا يترك أثراً في محيطه أكبر من ذاك الذي يتركه الفرد المتوسط في أفريقيا. وهذه العبارة صحيحة عموما، وهي تتضمن بالتأكيد أن كثيراً من التطوُّرات في الصناعة والزراعة تترك بصمة كبيرة على البيئة العامة. فالغازات تنطلق من المصانع والمركَبات، وتُلقى الفضلات السائلة والصلبة في الماء وعلى اليابسة، معالَجة جزئياً أحياناً، وغير معالَجة أحياناً أخرى. وفي كل سنة، تُطوَّر مركَّبات صنعية جديدة، ويذهب بعضها، عمداً أو من دون قصد، إلى الهواء أو الماء أو التربة حيث تتبادل التأثيرات مع السيرورات الطبيعية القائمة. وتمثِّل جميع هذه الآثار مجتمعة مصدراً للبصمة البيئية المتنامية المقترنة بالحياة البشرية الحديثة في بداية القرن الحادي والعشرين. اضرب هذا بعدد الناس المتزايد، تجد أن النتيجة أكبر بخمس مرات مما كانت عليه قبل مئة سنة، ويتضح أن تأثير البشر في البيئة هائل جداً.

الجو (The atmosphere)

تخضع كيمياء الجو إلى التغيُّر المستمر منذ بداية تاريخ الأرض. وقبل الحقبة الجليدية الأخيرة مباشرة، أي قبل نحو 150 ألف سنة، وعلى مدى عشرين ألف سنة، ارتفع تركيز ثاني أكسيد الكربون، الذي قِيس في نوى جليد القارة المتجمدة الجنوبية ووُجد أنه يقع ما بين 200 و290 ppmv. وفي الآونة الأخيرة، حصل ارتفاع بنفس المقدار تقريباً، من 275 حتى 365 ppm، إلا أن القفزة الحالية حصلت في غضون 150 سنة فقط. وفي نفس الوقت، كان القرن الماضي حقبة حصل فيها ازدياد هائل في تراكيز غازات أخرى ضئيلة الأثر من قبيل الميثان وأكسيد النتروز. وأكثر من هذا أن غازات جديدة من صنع البشر، منها غازات كربون فلور الكلور والهالونات وسداسي فلوريد الكبريت وكثير غيرها، قد جرى تطويرها إطلاقها في الجو. ومع أن تلك المركَّبات الجديدة موجودة بتراكيز ضئيلة جداً، فإنه من الممكن أن يكون لها تأثير متبادل مع

المكوَّنات الطبيعية ومع أشعة الشمس في التربوسفير والستراتوسفير. لقد جرى توثيق مفاعيل الغازات الضئيلة الأثر في دورة الأوزون في الستراتوسفير توثيقاً جيداً، وقِيست زيادات كبيرة في السيالة B من أشعة الشمس فوق البنفسجية التي تصل إلى بعض أجزاء الأرض. إن تفاصيل الكيفية التي سوف تؤثِّر بها زيادات تراكيز غازات الاحتباس الحراري في المناخ مثار جدل، إلا أن وجودَ زيادات سريعة غير مسبوقة في تلك التراكيز حقيقةٌ لا مناص من الاعتراف بها. وهذا دليل على البصمة الكبيرة التي يُخلِّفها البشر على بيئة الكرة الأرضية. لكنْ مهما كان أثرها، فإنها سوف تؤثِّر في العالم كله، لا في المناطق التي تنبعث منها الكيماويات فقط. هذه هي طبيعة المشكلات البيئية الجوية. فليس ثمة من حدود لها وفقاً لما رأيناه في أمثلة كثيرة في المنشورات عن المتساقطات الحمضية وتلوُّث منطقة القطب الشمالي.

الماء (Water)

ولا يبقى الماء الملوَّث ضمن حدود معرَّفة تماماً، برغم أن حركيته أقل إلى حد ما من حركية الهواء. وتخضع مصادر الماء العالمية إلى مفاعيل الأنشطة البشرية ذات الصلة بالطاقة في كثير من الحالات أيضاً. لقد أصبحت تسرُّبات النفط المتكررة في المحيطات من ناقلات النفط العملاقة في مناطق العالم المختلفة مألوفة لنا. وقد يكون من المفاجئ أن ما تسرَّب من النفط في الحوادث الكبرى المعلنة لا يمثِّل سوى 10−15% من إجمالي النفط الذي تدفق إلى المحيطات. فثمة جزء أكبر يأتي من تفريغ أجواف السفن (وهو عمل غير مشروع) ومن المصادر الصناعية المتمركزة على اليابسة، ومن المياه الجارية الواردة من الطرق ومواقف السيارات في مناطق المدن. وثمة ما يتساقط منها أيضاً من الجو فوق البحار.

تُعتبر بقع النفط أكثر الدلائل جلاء على التلوُّث النفطي. والسيرورات الطبيعية التي من قبيل التطاير والانحلال والتفكُّك الحيوي واللاحيوي تعمل جميعاً على جعل بقع النفط تختفي، خاصة مكوِّناتها ذات الكتلة المولية الصغيرة. أما المركَّبات التي هي أكثر مقاومة، فتمتزج بسبب اضطرابات مياه البحر ويكوِّن بعض المزائج الناتجة في النهاية كرات من القطران. وتتصف كرات القطران بمساحات سطحية صغيرة وهي خاملة نسبياً، ولذا يكون تفكُّكها بطيئاً، ويمكن أن تحملها الأمواج إلى مناطق بعيدة قبل أن تغرق في

الرواسب أو تتوضع على الشاطئ. وعلى مدى مُدد طويلة من الزمن، تتجزَّأ إلى جسَيْمات صغيرة يمكن أن تصبح معلقة أو تتفكَّك أو تتناولها متعضيات في الماء أو الرواسب. وتتصف بعض المركَّبات، خاصة العطرية والعطرية المتعددة الحلقات، بخواص سامة ومسرطنة، وتتداخل مع تفاعلات الاستقلاب المختلفة في كثير من الأجناس البحرية. وتحصل جميع هذه السيرورات في شتى أنحاء المحيطات، وغالباً بعيداً عن موقع التسرُّب الأصلي.

وتصف دراسة حديثة[2] أُجريت في البحر الأسود أنواع ومقادير المخلفات النفطية الموجودة في الماء والرواسب، وترسم صورة مميِّزة لحالات مماثلة في العالم. يستقبل الجانب الغربي من البحر الأسود، الذي تتشارك فيه تركيا وبلغاريا ورومانيا وأوكرانيا، ملوِّثات ذات صلة بالنفط تأتي من صب فضلات صناعية في أنهار الدانوب ودنيبر ودْنيستر. ويُضاف إلى هذه المصادر فضلات النقل البحري وتسرُّبات النفط الخام والمتساقطات من الجو. وقد وُجدت تراكيز عالية لمواد هدروكربونية عطرية (وعطرية متعددة الحلقات) في مصبات الأنهار، ووُجدت مقادير هائلة أيضاً على الشاطئ بالطورين الراسب والمنحل اللذين يقترنان عادة بالمادة الجزيئية الناتجة من الاحتراق.

اليابسة (The solid earth)

خضعت اليابسة إلى تغيُّرات كبرى خلال تاريخ الأرض البالغ خمسة مليارات سنة. وقد ناقشنا سيرورات تكوين التربة، التي تُعتبر أساس الزراعة والأحراج، (التي ما زالت تتكوَّن) من حت صخور كبيرة ومواد أخرى. يستغرق تكوُّن التربة المنتِجة من مواد جيولوجية مُدداً زمنية طويلة عادة، ومن دون شك، كان ثمة دائماً توازن بين تكوُّن التربة وضياعها بواسطة الريح والماء. وفي بعض الحالات، تترَّسب المواد المنقولة في أماكن أخرى على اليابسة، معوِّضة عن الموارد الزراعية في مناطق إنتاجية من قبيل المناطق المنخفضة من حوض النهر الأصفر في شمال الصين أو دلتا النيل في مصر، على سبيل المثال. وفي النهاية، يصل بعض التربة إلى المحيطات حيث تضيع إلى الأبد. وفي بعض

---

[2] C. Maldonado, J. M. Bayona, and L. Bodineau, "Sources, Distribution and Water Column Processes of Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Northwestern Black Sea Water," *Environmental Science and Technology*, vol. 33, no. 16 (1999), pp. 2693-2702.

الأحيان تتقاطع بصمة البشر مع هذه السيرورات بطريقة مثيرة، على غرار ما يحصل من تعزيز للحت الذي ينجم عن قطع غابات المرتفعات الساحلية. وفي حالات أخرى، تُبنى سدود كبيرة، فتُغيِّر من معدل تدفق الماء ومساراته، إضافة إلى تغيير السيرورات الكيميائية ذات الصلة بفرط التغذية ومعدل صب الأجناس الصلبة والمنحلة في النهر.

وتحتل مواقع التخلُّص من الفضلات الصلبة حالياً آلاف الهكتارات من الأراضي. وفي بعض الحالات، ثمة رقابة صارمة على هذه المواقع، لكن من وقت إلى آخر، تحصل حوادث تُظهر الأثر الذي تتركه الأنشطة البشرية على اليابسة.

ففي جنوب أسبانيا، وعلى بعد 45 كيلو متراً من شمال غرب إشبيلية، يجري استخراج فلز نحاس–زنك–رصاص متوفر في البايرايت على نحو متقطع منذ عهد الرومان[3]. وفي السنوات الأخيرة، أُجريت عمليات استخراج رابحة (من منجم Los Frails) للمعادن الثلاثة غير الثمينة، وبُني سد لاحتجاز مخلَّفات المنجم يتسع لنحو 70 مليون طن من الفضلات الصخرية. ويساوي عامل حموضة طين تلك المخلَّفات ما بين 2 و 4، وبعد توضُّع سائل الطين يُضخ إلى مرفق معالجة لاستخلاص المعادن منه وإرسال ماء الفضلات إلى نهر ريو آغريو، الذي يصب فيما بعد في نهر ريو غواديامار.

وفي 26 إبريل (نيسان) عام 1998، انهار السد مُرسِلاً جداراً من الطين ارتفاعه يساوي مترين باتجاه النهر. ليس مقدار الطين الذي تدفق معروفاً تماماً، إلا أنه يُحتمل أن يكون قد بلغ نحو خمسة ملايين متر مكعب، منها ما يصل إلى مليوني طن من المواد الصلبة. وغطى الطين ما يقارب 2000 هكتار من الأراضي الزراعية كلياً، وتأثر 2000 هكتار أخرى بقدر أقل. واستقر 80% من المخلَّفات على طول أول 13 كيلو متراً من مجرى النهر وجوانبه.

في البداية، تكبَّد المزارعون خسائر جسيمة بسبب طمر الطين للمحاصيل الموجودة وإتلافه لها. لكن ما هي المفاعيل البعيدة الأجل التي نجمت عن الحادث؟ جزئياً على الأقل، استطاعت السيرورات الطبيعية، التي من قبيل تلك المسؤولة عن تكوين التربة، أن تخفِّف فعلاً من وطأة جزء من الصدمة الناجمة عن التدفق المفاجئ للطين

[3] M. Sassoon, "Los Frails Aftermath," *Mining Environmental Management*, vol. 6, no. 4 (July 1998), pp. 8-12.

الثقيل. فقد عاد عامل حموضة النهر إلى ما يقارب قيمته المعتادة خلال عشرة أيام. أما مستويات الرصاص والزنك فقد بقيت عالية بعض الوقت، وليس واضحاً إنْ كان إنتاج المحاصيل الغذائية سوف يُستأنف في المستقبل القريب. وأُرسلت استغاثات لطلب المساعدة، وأُزيل 3 ملايين متر مكعب من المخلفات من ضفتي النهر.

التعامل مع التحديات البيئية المعقَّدة

(Dealing with complex environmental challenges)

إن قائمة القضايا البيئية طويلة، ولم نختر من هذه القائمة في هذا الكتاب سوى بضعة أمثلة لتوضيح كيف أن الأنشطة البشرية فرضت تغيرات فيزيائية وكيميائية على محيطنا. وتتصف بعض القضايا بأنها خطيرة وتحتاج إلى معالجة فورية. ويتصف بعضها الآخر بأنه خفي ولا تبدأ مخاطره بالظهور إلا بعد مدة طويلة. حينئذ يُصبح السؤال: كيف علينا مواجهة المشكلات القائمة والمتوقعة الناجمة عن الأنشطة البشرية؟ تتركز النقاشات هنا في نهجين مختلفين. الأول هو البحث عن الحل العلمي التقاني لكل مشكلة، إما استجابة لأضرار حصلت فعلاً أو درءاً لمشكلات يمكن أن تحصل. إن استعمال وسائل أفضل لتقليص الإشعاعات إلى حدها الأدنى أو إلغائها، واستعمال مواد تتفكَّك تفكُّكاً كيميائياً ضوئياً أو حيوياً، ومكافحة الحشرات ضمن خطة متكاملة تتضمن تدوير زراعة المحاصيل مع عوامل تحكم حيوية، وانتقاء المبيدات الحيوية وفقاً للحاجة، جميعها أمثلة لاستعمال العلم المتطور لتقليص الأضرار. وفي النهج الآخر، ثمة اهتمام كبير حالياً بالكيمياء الخضراء (Green Chemistry) لاستعمالها في السيرورات الصناعية[4]. تعني الكيمياء الخضراء إعادة تصميم تقانات التصنيع، حيثما أمكن، بحيث تستعمل كيماويات أقل ضرراً، من قبيل استعمال الماء مذيباً بدلاً من المركَّبات العضوية، على سبيل المثال، وتُعطي نواتج ثانوية عديمة الأذى نسبياً. إن كلاًّ من هذين النهجين يتطلب فكراً خلاَّقاً ويمكن أن يُحسِّن البيئة كثيراً بتقليصه للمفاعيل المباشرة التي نتسبب بها.

---

4 Paul T. Anastas and Tracy C. Williamson, eds., *Green Chemistry: Frontiers in Benign Chemical Syntheses and Processes* (Oxford: Oxford University Press, 1998).
الصفحة الإلكترونية التالية هي نقطة بداية ممتازة للبحث، وربط العديد من المواقع ذات الصلة بالكيمياء الخضراء: <http//www.epa.gov/greenchemisty/whats_gc.html>.

تحتل الكيمياء الخضراء الآن موقع الصدارة في علم الكيمياء، وتحصل فيها محاولات لتقليص مفاعيل مشاريع الكيمياء الضارة بيئياً، وذلك من خلال تطوير قاعدة تقانية ليست سامة أصلاً للكائنات الحية والبيئة. ومن مواضيع الكيمياء الخضراء:

- استعمال الموارد المستدامة،
- واستعمال البدائل التقانية الحيوية للطرائق القائمة على الحلول الكيميائية،
- وتصميم كيماويات ومواد جديدة أكثر "خضرة " وأماناً،
- وتطوير طرائق إنتاج تركيبية محسَّنة بيئياً للمنتجات الهامة،
- واستعمال تقانات مبتَكرة في الإجراءات الصناعية القائمة،
- وتطوير أدوات لقياس المفاعيل في البيئة،
- وتطوير أساليب كيميائية جديدة للطاقة المتجددة.

من أمثلة[5] السيرورات الجديدة التي تستعمل مبادئ الكيمياء الخضراء تركيب الإيبوبروفِن (ibuprophen)، وهو مسكِّن آلام شائع جداً يمكن شراؤه من دون وصفة طبيب ومتاح منذ ستينيات القرن العشرين. تضمنت براءة الاختراع الأصلية الخاصة بإنتاجه عملية تركيب من ست خطوات (تركيب بوتْس Boots' synthesis) يذهب فيها 40% من المادة الخام المستعملة في الإنتاج إلى الدواء نفسه، ويذهب معظم الـــ 60% الأخرى من المادة إلى الفضلات الناتجة من خطوات التركيب المختلفة.

وفي منتصف ثمانينيات القرن العشرين، حينما انتهت مدة حماية الاختراع، أصبحت شركات أخرى حرة في تجريب تقانات وطرائق تركيب جديدة لإنتاج الإيبوبروفن. وإحدى تلك الشركات هي الشركة BHC التي تمكنت من تقليص عدد خطوات التركيب من ست خطوات إلى ثلاث، فرفعت بذلك المردود الكلي لاستهلاك المادة الخام إلى 77%. وأصبحت جميع المحفِّزات (حمض فلور الماء HF ونيكل راني

---

[5] يمكن الحصول على معلومات تفصيلية عن نهج الكيمياء الخضراء لإنتاج الإيبوبروفن (ibuprophen) من الموقع: <http://www.chemsoc.org/networks/learnnet/green/ibuprofen/index.htm>.

Raney والرصاص) قابلة للاسترجاع في هذه الطريقة، في حين أن الـ $AlCl_3$ المستعمل في تركيب بوتْس لم يكن قابلاً للاسترجاع. وبأخذ الكميات الهائلة من الإيبوبروفِن التي تُنتَج سنوياً في الحسبان، فإن زيادة المردود بمقدار 37% قلَّص كثيراً مقدار الفضلات المتولِّدة في هذه العملية.

إلا أن تعديل التقانة ليس النهج الوحيد، وخاصة في مجال توليد طاقة. على سبيل المثال، إحدى الطرائق المغرية لتقليص انبعاثات الضباب الدخاني في المدن هي تصميم سيارة تعمل بخلايا وقود الهدروجين والأكسجين. والتفاعل المولِّد للطاقة التي تحرِّك السيارة هو:



$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) \qquad \Delta G = -457\,\text{kJ} \qquad (1.21)$$

من الواضح أن ناتج الاحتراق في محرِّك خلية الوقود هو بخار ماء بمعظمه (مع مقادير قليلة من فوق أكسيد الهدروجين وأول أكسيد النتروجين إذا استُعمل الهواء مصدراً للأكسجين). لذا يمكن لمحرك خلية الوقود أن يُسهم كثيرا في تخفيض مستوى المواد الهدروكربونية المتطايرة في أجواء المدن الكبيرة.

إلا أن هذا يقتضي إنتاج الهدروجين لخلية الوقود، ويتحقَّق ذلك غالباً بعكس تفاعل توليد الطاقة. وإحدى طرائق فعل ذلك هو التحليل الكهربائي للماء، والطاقة اللازمة لذلك غالباً ما تأتي من محطة توليد كهرباء تعمل بالوقود الأحفوري بمردود يساوي نحو 30%. وتعتمد طرائق أخرى لإنتاج الهدروجين على سيرورتي توليد البخار وقوس البلازما (plasma-arc) اللتين تحتاجان إلى مادة خام ومصدر للطاقة يأتيان من وقود أحفوري. باستعمال الغاز الطبيعي لهذين الغرضين، يمكن وصف استخلاص الهدروجين بالخطوتين التاليتين:



$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{\text{حرارة}} 3H_2 + CO \qquad (2.21)$$



$$CO + H_2O \xrightarrow{\text{حرارة}} H_2 + CO_2 \qquad (2.21)$$

لاحظ أن مجموع هذين التفاعلين يساوي تماماً معكوس أول تفاعل أُعطي في هذا الكتاب (التفاعل 1.1) الذي وصف الطريقة التي تكوَّن بها الماء على سطح الأرض في وقت مبكر جداً من تاريخ هذا الكوكب.

وأهم النواتج الثانوية لإنتاج الهدروجين النقي، بأي طريقة من الطرائق السابقة، هو ثاني أكسيد الكربون. لذا ثمة مزية بيئية في تركيز إنتاج الهدروجين في محطة لتوليد الطاقة الكهربائية حيث يمكن تطبيق إجراءات صارمة للحد من الانبعاثات، إضافة إلى أنه مهما كان نوع المنبعثات فإنه يمكن إطلاقها عند ارتفاعات عالية بعيداً عن المناطق المزدحمة بالسكان. طبعاً، تتطلب تجهيزات التحكُّم في الانبعاثات من المحطات الكهربائية تزويدها بمواد تحوّل المنبعثات إلى فضلات يمكن التخلُّص منها. وكما هو الحال دائماً، لا يمكن تقريباً تجنُّب ظهور ثاني أكسيد الكربون ضمن تلك الفضلات.

سؤال فرمي

يُنتج سنوياً نحو 650 مليار متر مكعب من الهدروجين بسيرورات من قبيل تلك التي ذُكرت هنا، وعلى شكل نواتج ثانوية من سيرورات إنتاج النفط. ما هي نسبة الطاقة التي يمكن لهذه الكمية من الهدروجين أن تولِّدها، إلى الطاقة الكلية التي يحتاج العالم إليها حالياً؟

إلى جانب الحلول العلمية والتقانية، ثمة آليات أخرى علينا استقصاؤها لتقليص تأثيرنا في البيئة، ومنها تقليص الأنشطة الضارة بها. ومن عليهم القيام بهذا "الحل" هم الـــ 25% من سكان العالم الذين يعيش معظمهم في الدول الغنية، والذين يستهلكون 75% من موارده. ويتضمن ذلك تقليل استهلاك المواد، وتقليص النقل (خاصة العربات الشخصية ذات المحركات)، وتقليل الاعتماد على الطاقات غير المتجددة بغية تحقيق بيئة معيشية مريحة، إضافة إلى طرائق كثيرة أخرى لتقليص نضوب الموارد. ومن الواضح أن الاختلاف الشديد في استهلاك الطاقة فيما بين شمال أمريكا وأفريقيا، على سبيل المثال، لا يمكن أن يُبرَّر أو يُفسَّر على أساس المناخ وحجم البلد.

لقد ذهبنا في هذه الكلمات الختامية إلى أبعد من كيمياء البيئة ومن الغرض من هذا الكتاب. لقد كان هدفنا الأصلي توفير وصف للأساس الكيميائي لفهم محيطنا وبيئة أرضنا. وسواء أكنا نتعامل مع أفكار تخص الصحة العامة، أو تصميم تجهيزات وسيرورات للحد من الانبعاثات، أو رسم السياسات، فإنه لا يمكن إلا نؤكِّد أهمية فهم الأساس الطبيعي الذي تقوم عليه تلك الأفكار.

الملاحــق

الملحق أ-1 خواص الكرة الأرضية

كتلة الأرض	5.98×10^{24} kg
كتلة الجو	5.27×10^{18} kg
كتلة المحيطات	1.37×10^{21} kg
كتلة الماء العذب (السطحي)	1.27×10^{17} kg
كتلة مياه المسامات والمياه الجوفية	9.5×10^{18} kg
كتلة الجليد	2.9×10^{19} kg
كتلة الماء في الجو	1.3×10^{16} kg
كتلة المادة العضوية الحية (كربون جاف)	8×10^{14} kg
كتلة المادة العضوية الميتة (كربون جاف)	3.5×10^{15} kg
نصف القطر الوسطي للأرض	6378.2 km
مساحة سطح الأرض الكلية	5.10×10^{14} m^2
مساحة القارات	1.48×10^{14} m^2
مساحة اليابسة المغطاة بالجليد	1.72×10^{13} m^2
حجم المحيطات	1.35×10^{18} m^3

الملحق أ–2 مساحة البيئات الحية المختلفة وإنتاجيتها والكتلة الحيوية فيها(*)

البيئة	المساحة $(10^{12}\ m^2)$	متوسط الكتلة الحيوية للنبات $(kg\ C\ m^{-2})$	الإنتاجية $(kg\ C\ m^{-2}/y)$
غابة مدارية	24.5	18.8	0.83
غابة معتدلة	12.0	14.6	0.56
غابة شمالية	12.0	9.0	0.36
أراض مشجرة	8.0	2.7	0.27
أراض عشبية استوائية	15.0	1.8	0.32
أراض عشبية	9.0	0.7	0.23
القطب الشمالي ومروج الألب	8.0	0.3	0.065
شجيرات صحراوية	18.0	0.3	0.032
صخور، جليد، رمال	24.0	0.01	0.015
أراض زراعية	14.0	0.5	0.29
مستنقعات	2.0	6.8	1.13
بحيرات وأنهار	2.5	0.01	0.23
محيطات	332.0	0.0014	0.057
مناطق المياه الصاعدة من أعماق المحيطات	0.4	0.01	0.23
الرف القاري	26.6	0.005	0.16
طحالب وصخور الشاطئ	0.6	0.9	0.90
مصبات الأنهار	1.4	0.45	0.81

(*) John Harte, *Consider a Spherical Cow : A Course in Environmental Problem Solving* (Los Altos, Calif.: W. Kaufmann, 1985).

الملحق أ–3 خواص الهواء والماء

الخاصية	القيمة
الهواء (جاف عند P°)	
الكتلة المولية الوسطية في التروبوسفير (دالتون)	28.96
الكثافة (kg m^{-3})	
0°C	1.293
20°C	1.205
اللزوجة $(\text{g m}^{-1}\text{s}^{-1})$	
0°C	1.7×10^{-2}
20°C	1.9×10^{-2}
الهواء	
الكتلة المولية الوسطية (دالتون)	18.015
الكثافة (kg m^{-3})	
0°C	999.87
20°C	998.23
اللزوجة $(\text{g m}^{-1}\text{s}^{-1})$	
0°C	1.79
20°C	1.00

الملحق ب-1 العناصر

العدد الذري	العنصر	الرمز	الكتلة الذرية (دالتون)	الوفرة[a] قشرة الأرض (mg kg^{-1})	المحيطات[b] (mol L^{-1})	الماء العذب (mol L^{-1})	الجو (ppmv)
1	Hydrogen	H	1.00794	1520			0.53
2	Helium	He	4.002602	0.008	1×10^{-9}		5.2
3	Lithium	Li	6.941	20	2.5×10^{-5}	1.7×10^{-6}	
4	Beryllium	Be	9.01218	2.6	7×10^{-12}		
5	Boron	B	10.81	10	4.2×10^{-4}	1.7×10^{-6}	
6	Carbon	C	12.011	480	2.0×10^{-3}		365
7	Nitrogen	N	14.00674	25			780 800
8	Oxygen	O	15.9994	466 000			209 500
9	Fluorine	F	18.99840	950	7.0×10^{-5}	5.3×10^{-6}	
10	Neon	Ne	20.1797	7×10^{-5}	1×10^{-7}		18
11	Sodium	Na	22.98977	28 300	0.481	2.2×10^{-4}	
12	Magnesium	Mg	24.3050	20 900	5.5×10^{-2}	1.6×10^{-4}	
13	Aluminium	Al	26.98154	81 300	3.5×10^{-8}	1.9×10^{-6}	
14	Silicon	Si	28.0855	272 000	1×10^{-6}	1.9×10^{-4}	
15	Phosphorus	P	30.97376	1000	5×10^{-8}	1.3×10^{-6}	
16	Sulfur	S	32.066	260	2.9×10^{-2}		
17	Chlorine	Cl	35.4527	130	0.561		
18	Argon	Ar	39.948	1.2	1.2×10^{-5}		9 300
19	Potassium	K	39.0983	25 900	1.01×10^{-2}	3.4×10^{-5}	
20	Calcium	Ca	40.078	36 300	1.06×10^{-2}	3.6×10^{-4}	
21	Scandium	Sc	44.95591	16	1×10^{-11}	8.9×10^{-11}	
22	Titanium	Ti	47.88	5600	1×10^{-8}	2.1×10^{-7}	
23	Vanadium	V	50.9415	160	3×10^{-8}	2.0×10^{-8}	
24	Chromium	Cr	51.9961	~100	3×10^{-9}	1.9×10^{-8}	
25	Manganese	Mn	54.93805	950	2×10^{-9}	1.5×10^{-7}	
26	Iron	Fe	55.847	50 000	1.7×10^{-9}	7.2×10^{-7}	
27	Cobalt	Co	58.93320	20	1×10^{-10}	3.4×10^{-9}	
28	Nickel	Ni	58.70	80	2×10^{-9}	3.8×10^{-8}	
29	Copper	Cu	63.546	50	1.3×10^{-9}	1.6×10^{-7}	
30	Zinc	Zn	65.39	75	8×10^{-10}	4.6×10^{-7}	
31	Gallium	Ga	69.723	18	4×10^{-10}	1.3×10^{-9}	
32	Germanium	Ge	72.61	1.8	3×10^{-12}		
33	Arsenic	As	74.9216	1.5	2.0×10^{-8}	2.3×10^{-8}	
34	Selenium	Se	78.96	0.05	4×10^{-13}	2.5×10^{-9}	

الملحق ب-1 (تابع)

العدد الذري	العنصر	الرمز	الكتلة الذرية (دالتون)	الوفرة[a] قشرة الأرض (mg kg^{-1})	المحيطات[b] (mol L^{-1})	الماء العذب (mol L^{-1})	الجو (ppmv)
35	Bromine	Br	79.904	0.37	8.6×10^{-4}	2.5×10^{-7}	
36	Krypton	Kr	83.80	1×10^{-5}	1×10^{-10}		1.14
37	Rubidium	Rb	85.4678	90	1.5×10^{-6}	1.8×10^{-8}	
38	Strontium	Sr	87.62	370	9.4×10^{-5}	6.9×10^{-7}	
39	Yttrium	Y	88.90585	30	1×10^{-10}	7.9×10^{-9}	
40	Zirconium	Zr	91.224	190	1×10^{-10}		
41	Niobium	Nb	92.90638	20	1×10^{-12}		
42	Molybdenum	Mo	95.94	1.5	1.1×10^{-7}	5.2×10^{-9}	
43	Technetium[c]	Tc	98.9062				
44	Ruthenium	Ru	101.07	$\sim 1 \times 10^{-3}$			
45	Rhodium	Rh	102.90550	$\sim 2 \times 10^{-4}$			
46	Palladium	Pd	106.42	$\sim 6 \times 10^{-4}$	2×10^{-13}		
47	Silver	Ag	107.8682	0.07	1×10^{-12}	2.8×10^{-9}	
48	Cadmium	Cd	112.411	0.11	1×10^{-11}		
49	Indium	In	114.82	0.049	9×10^{-13}		
50	Tin	Sn	118.710	2.2	2×10^{-11}		
51	Antimony	Sb	121.75	0.2	$\sim 3 \times 10^{-9}$	8.2×10^{-9}	
52	Tellurium	Te	127.60	$\sim 5 \times 10^{-3}$	1.5×10^{-12}		
53	Iodine	I	126.90447	0.14	3.7×10^{-7}	5×10^{-8}	
54	Xenon	Xe	131.29	2×10^{-6}	8×10^{-10}		0.086
55	Caesium	Cs	132.9054	3	2.3×10^{-9}	2.6×10^{-10}	
56	Barium	Ba	137.327	500	3.5×10^{-8}	4.4×10^{-7}	
57	Lanthanum	La	138.9055	32	1.6×10^{-11}	3.6×10^{-10}	
58	Cerium	Ce	140.115	68	4×10^{-11}	5.7×10^{-10}	
59	Praseodymium	Pr	140.90765	9.5	3×10^{-12}	5.0×10^{-11}	
60	Neodymium	Nd	144.24	38	1.3×10^{-11}	2.8×10^{-10}	
61	Promethium[c]	Pm	(145)				
62	Samarium	Sm	150.36	7.9	3×10^{-12}	5.3×10^{-11}	
63	Europium	Eu	151.965	2.1	7×10^{-13}	6.6×10^{-12}	
64	Gadolinium	Gd	157.25	7.7	4×10^{-12}	5.1×10^{-11}	
65	Terbium	Tb	158.92534	1.1	6×10^{-13}	6.3×10^{-12}	
66	Dysprosium	Dy	162.50	6	5×10^{-12}	3.0×10^{-10}	
67	Holmium	Ho	164.93032	1.4	1×10^{-12}	6.1×10^{-12}	
68	Erbium	Er	167.26	3.8	4×10^{-12}	2.4×10^{-11}	
69	Thulium	Tm	168.93421	0.48	6×10^{-13}	5.9×10^{-12}	

الملحق ب-1 (تابع)

العدد الذري	العنصر	الرمز	الكتلة الذرية (دالتون)	الوفرة[a] قشرة الأرض ($mg\ kg^{-1}$)	المحيطات[b] ($mol\ L^{-1}$)	الماء العذب ($mol\ L^{-1}$)	الجو (ppmv)
70	Ytterbium	Yb	173.04	3.3	3×10^{-12}	2.3×10^{-11}	
71	Lutetium	Lu	174.97	0.51	6×10^{-13}	5.7×10^{-12}	
72	Hafnium	Hf	178.49	5.3	4×10^{-11}		
73	Tantalum	Ta	180.948	2	1×10^{-11}		
74	Tungsten	W	183.85	1	5.1×10^{-8}	1.6×10^{-10}	
75	Rhenium	Re	186.21	4×10^{-4}	2×10^{-11}		
76	Osmium	Os	190.2	$\sim 1 \times 10^{-4}$			
77	Iridium	Ir	192.2	$\sim 3 \times 10^{-6}$			
78	Platinum	Pt	195.08	$\sim 1 \times 10^{-3}$	6×10^{-13}		
79	Gold	Au	196.9665	1.1×10^{-3}	5×10^{-11}	2.0×10^{-11}	
80	Mercury	Hg	200.59	0.05	2×10^{-12}	3.5×10^{-10}	
81	Thallium	Tl	204.38	0.6	7×10^{-11}		
82	Lead	Pb	207.2	14	1×10^{-11}	4.8×10^{-9}	
83	Bismuth	Bi	208.980	0.048	2×10^{-13}		
84	Polonium	Po	(209)				
85	Astatine	At	(210)				
86	Radon	Rn	(222)				
87	Francium	Fr	(223)				
88	Radium	Ra	226.025	6×10^{-7}	9×10^{-17}		
89	Actinium	Ac	227.028				
90	Thorium	Th	232.038	12	4×10^{-11}		
91	Protactinium	Pa	231.036		9×10^{-17}		
92	Uranium	U	238.03	2.4	1.4×10^{-8}	1×10^{-9}	
93	Neptunium	Np	237.048				
94	Plutonium	Pu	(244)				
95	Americium	Am	(243)				

[a] معظم قيم التراكيز الخاصة باليابسة والمحيطات مقتبسة من: .John Emsley, *The Elements*, 2nd ed
(Oxford: Clarendon Press, 1991).
والقيم الخاصة بالماء العذب معطاة هي تراكيز وسطية لمياه الأنهار، وهي مقتبسة من: ,Susan M. Libes
An Introduction to Marine Biogeochemistry (New York: Wiley, 1992).

[b] التراكيز الخاصة بالمحيطات هي قيم وسطى. وفي بعض الحالات، القيم تخص ماء السطح.

[c] هذه عناصر مشعة ولا توجد عادة في الطبيعة إلا بمقادير ضئيلة الأثر في فلزات اليورانيوم.

الملحق ب-2 الخواص الثرموديناميكية لبعض العناصر والمركَّبات[a]

	ΔH_f^0 (kJ mol^{-1})	ΔG_f^0 (kJ mol^{-1})	S^0 (J mol^{-1} K^{-1})
Aluminium			
Al (s)	0	0	+28.33
Al^{3+} (aq)	−531	−485	−321.7[b]
Al_2O_3 (s, corundum)	−1675.7	−1582.3	+50.92
$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (s, gibbsite)	−2586.67	−2310.41	+136.90
Calcium			
Ca (s)	0	0	+41.42
Ca^{2+} (aq)	542.83	553.58	53.1[b]
CaO (s)	−635.09	−604.05	+39.75
$CaCO_3$ (s, calcite)	1206.92	1128.84	+92.6
Carbon (including some common organic compounds)			
C (s, graphite)	0	0	+5.740
C (g)	+716.68	+671.29	+158.99
CO (g)	−110.53	−137.15	+197.57
CO_2 (g)	−393.51	−394.36	+213.63
CO_2 (aq)	413.80	385.98	+117.6[b]
H_2CO_3 (aq)	699.65	623.08	+187.4[b]
HCO_3^- (aq)	−691.99	−586.84	+91.2[b]
CO_3^{2-} (aq)	−677.14	−527.86	56.9[b]
CCl_4 (l)	−135.44	−65.28	+216.40
CS_2 (l)	+89.70	+65.27	+151.34
HCN (aq)	+107.1	+119.7	
CN^- (aq)	+150.6	+172.4	+94.1[b]
CH_4 (g, methane)	−74.81	−50.75	+186.16
CH_3 (g, methyl radical)	+145.69	+147.92	+194.2[b]
C_2H_6 (g, ethane)	84.68	−32.92	+229.49
C_2H_4 (g, ethene)	+52.26	+68.08	+219.45
C_2H_2 (g, ethyne)	−226.73	+209.17	+200.83
C_3H_8 (g, propane)	−104.5	−23.4	+269.9
C_4H_{10} (g, *n*-butane)	126.5	−17.15	+310.1
C_5H_{12} (g, *n*-pentane)	−146.5	−8.37	+348.9
C_8H_{18} (l, *n*-octane)	−249.95	−6.71	+361.21
C_8H_{18} (g, *n*-octane)	−208.45	−16.72	+466.84
C_6H_6 (l, benzene)	−49.0	+124.7	+172
C_6H_6 (g, benzene)	+82.9	+129.7	+269.2
$C_{10}H_8$ (s, naphthalene)	+78.53		
CH_3OH (l, methanol)	−238.66	−166.35	+126.8
C_2H_5OH (l, ethanol)	−277.69	174.89	+160.7
C_6H_5OH (l, phenol)	−165.0	−50.9	+146.0[b]
HCOOH (l, formic acid)	424.72	361.42	+128.95
CH_3COOH (aq, acetic acid)	−485.76	−396.56	+159.8
CH_3COO^- (aq, acetate)	486.01	369.39	+86.6[b]

الملحق ب−2 (تابــع)

	ΔH_f^0 (kJ mol^{-1})	ΔG_f^0 (kJ mol^{-1})	S^0 (J mol^{-1} K^{-1})
HCHO (g, formaldehyde)	−108.57	−102.55	−218.66
CH_3CHO (l, acetaldehyde)	192.30	128.20	· 160.2
CH_3CHO (g, acetaldehyde)	−166.19	−128.91	+250.2
CH_3COCH_3 (l, acetone)	−248.1	−155.4	−200.4[b]
$C_6H_{12}O_6$ (s, β-D-glucose)	1268	−910	· 212[b]
Chlorine			
Cl_2 (g)	0	0	−222.96
Cl (g)	+ 121.68	+ 105.70	· 165.09
Cl^- (aq)	−167.16	−131.24	+56.5[b]
HCl (g)	92.31	95.30	− 186.80
HCl (aq)	−167.16	−131.23	−56.5[b]
Hydrogen			
H_2 (g)	0	0	− 130.58
H (g)	+217.97	+203.26	−114.60
H_2O (l)	−285.83	−237.18	+69.91
H_2O (g)	241.82	228.59	· 188.72
H_2O_2 (l)	187.78	120.42	· 109.6
H_3O^+ (aq)	−285.83	−237.18	
Iron			
Fe (s)	0	0	· 27.28
Fe^{2+} (aq)	−89.1	−78.9	−137.7[b]
Fe^{3+} (aq)	−48.5	−4.7	−315.9[b]
Fe_2O_3 (s, haematite)	824.2	742.2	· 87.40
Fe_3O_4 (s, magnetite)	−1118.4	−1015.4	−146.4
Nitrogen			
N_2 (g)	0	0	· 191.50
N (g)	+472.70	+455.58	−153.19
NO (g)	+90.25	+ 86.55	· 210.65
N_2O (g)	+82.05	−104.20	−219.74
NO_2 (g)	+33.18	+51.29	−239.95
N_2O_5 (g)	+11.3	+115.0	−355.7
HNO_3 (aq)	−207.36	−111.25	+146.4[b]
NH_3 (g)	−46.11	−16.42	+192.34
NH_3 (aq)	−80.29	−26.57	+111.3[b]
NH_4^+ (aq)	−132.51	−79.31	+113.4[b]
NH_2CONH_2 (s, urea)	−333.51	−197.44	+104.60
Oxygen			
O_2 (g)	0	0	+205.03
O (g)	+249.17	+231.75	+160.95
O_3 (g)	+142.7	+163.2	+238.82
OH^- (aq)	−229.99	−157.28	−10.75[b]

الملحق ب−2 (تابــع)

	ΔH_f^0 (kJ mol^{-1})	ΔG_f^0 (kJ mol^{-1})	S^0 (J mol^{-1} K^{-1})
Sulfur			
S (s, rhombic)	0	0	+31.80
SO_2 (g)	−296.83	−300.19	+248.11
SO_3 (g)	−395.72	−371.08	+256.65
HSO_4^- (aq)	−887.34	−755.99	+131.8[b]
SO_4^{2-} (aq)	−909.27	−744.60	+20.1[b]
H_2S (g)	−20.63	−33.59	+205.68
H_2S (aq)	−39.7	−27.86	+121[b]
HS^- (aq)	−17.6	+12.08	+62.08[b]
SF_6 (g)	−1209	−1105.4	+291.71

[a] “The National Bureau of Standards, Tables of Chemical Thermodynamic Properties,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 11 Supplement 2 (1982), as reported in: W. G. Breck R. J. C. Brown and J. D. McCowan, *Thermochemical Tables to Accompany Chemistry for Science and Engineering* (Toronto: McGraw-Hill Ryerson Ltd., 1989).
These values have been calculated using $P = P^o$:101 325 Pa

[b] أُخذت بعض القيم من: Peter Atkins, *Physical Chemistry*, 6th ed. (New York: Freeman, 1998) and are calculated with P = 1 bar= 100000 Pa.

الملحق ب-3 المحتويات الحرارية الوسطى للروابط ($kJ\ mol^{-1}$) ΔH عند 298 كلفن (*)

	H	C	N	O	F	Cl	Br	I	S	P	Si
H	412										
C		348 s									
		612									
		d									
		838 t									
N	388	518 a	163 s								
		305 s	409 d								
		613	846 t								
O	463	d	157	146 s							
		890 t		497							
F	565	360 s	270	d	155						
Cl	431	743	200	185	254	244					
Br	366	d		203		219	193				
I	299	484				210	178	151			
S	338	338			496	250	212		264		
P	322	276								201	
Si	318	238	374								226
		259		466							

(*) s: رابط أحادي، d: رابط مضاعف، t: رابط ثلاثي، a: رابط عطري.

المصدر: Peter Atkins, *Physical Chemistry*, 6th ed. (New York: Freeman, 1998).

الملحق ب-4 ثوابت تفكك الحموض والأسس في المحاليل المائية عند 25 درجة مئوية[a]

الحمض	الجنس المنزوع البروتونات	K_a	pK_a	الأساس	الجنس المنزوع البروتونات	K_b	pK_b
Acetic acid	CH_3COOH	$1.8 \times 10^{[illegible]}$	4.75	Acetate	CH_3COO^-	5.6×10^{-10}	9.25
Aluminium (III)	$Al(H_2O)_6^{3+}$	7.2×10^{-6}	5.14	Hydroxyaluminium (III)	$Al(OH)^{2+}$	1.4×10^{-9}	8.86
Ammonium	NH_4^+	5.6×10^{-10}	9.25	Ammonia	NH_3	1.8×10^{-5}	4.75
Arsenic acid	H_3AsO_4	5.8×10^{-3}	2.24	Dihydrogen arsenate	$H_2AsO_4^-$	1.7×10^{-12}	11.76
Dihydrogen arsenate	$H_2AsO_4^-$	1.10×10^{-7}	6.96	Hydrogen arsenate	$HAsO_4^{2-}$	9.1×10^{-8}	7.04
Hydrogen arsenate	$HAsO_4^{2-}$	3.2×10^{-12}	11.50	Arsenate	AsO_4^{3-}	3.1×10^{-3}	2.50
Arsenious acid	$As(OH)_3$	5.1×10^{-10}	9.29	Dihydrogen arsenite	$H_2AsO_3^-$	$2.0 \times 10^{[illegible]}$	4.71
Boric acid	$B(OH)_3$	7.2×10^{-10}	9.14	Borate	$B(OH)_4^-$	$1.4 \times 10^{[illegible]}$	5.86
Carbon dioxide[b]	CO_2	4.5×10^{-7}	6.35	Hydrogen carbonate	HCO_3^-	2.2×10^{-8}	7.65
Hydrogen carbonate	HCO_3^-	4.7×10^{-11}	10.33	Carbonate	CO_3^{2-}	$2.1 \times 10^{[illegible]}$	3.67
Formic acid	$HCOOH$	1.8×10^{-4}	3.75	Formate	$HCOO^-$	5.6×10^{-11}	10.25
Hydrofluoric acid	HF	3.5×10^{-4}	3.46	Fluoride	F^-	2.9×10^{-11}	10.54
Hydrogen cyanide	HCN	4.9×10^{-10}	9.31	Cyanide	CN^-	2.0×10^{-5}	4.69
Hydrogen sulfate	HSO_4^-	1.0×10^{-2}	2.00	Sulfate	SO_4^{2-}	1.0×10^{-12}	12.00
Hydrogen sulfide	H_2S	1.0×10^{-7}	7.00	Hydrogen sulfide ion	HS^-	1.0×10^{-7}	7.00
Hydrogen sulfide ion	HS^-	1.1×10^{-12}	11.96	Sulfide	S^{2-}	9.1×10^{-3}	2.04
Hypochlorous acid	$HClO$	3.0×10^{-8}	7.52	Hypochlorite	ClO^-	3.3×10^{-7}	6.48
Iron (III)	$Fe(H_2O)_6^{3+}$	6.3×10^{-3}	2.19	Hydroxyiron (III)	$FeOH^{2+}$	1.6×10^{-12}	11.80
Methylammonium	$CH_3NH_3^+$	2.2×10^{-11}	10.66	Methylamine	CH_3NH_2	4.5×10^{-4}	3.34
Nitrous acid	HNO_2			Nitrite	NO_2^-		
Phenol	C_6H_5OH	1.3×10^{-10}	9.89	Phenate	$C_6H_5O^-$	7.7×10^{-5}	4.11
Phosphoric acid	H_3PO_4	7.1×10^{-3}	2.15	Dihydrogen phosphate	$H_2PO_4^-$	1.4×10^{-12}	11.85
Dihydrogen phosphate	$H_2PO_4^-$	6.3×10^{-8}	7.20	Hydrogen phosphate	HPO_4^{2-}	1.6×10^{-7}	6.80
Hydrogen phosphate	HPO_4^{2-}	4.2×10^{-13}	12.38	Phosphate	PO_4^{3-}	2.4×10^{-2}	1.62
Silicic acid	$Si(OH)_4$	2.2×10^{-10}	9.66	Trihydrogen silicate	$H_3SiO_4^-$	4.6×10^{-5}	4.34
Sulfurous acid	H_2SO_3	1.72×10^{-2}	1.76	Hydrogen sulfite	HSO_3^-	5.81×10^{-13}	12.24
Hydrogen sulfite	HSO_3^-	6.43×10^{-8}	7.19	Sulfite	SO_3^{2-}	1.56×10^{-7}	6.81

[a] معظم القيم مقتبسة من: Peter Atkins, *Physical Chemistry*, 6th ed. (New York: Freeman, 1998).

[b] لاحظ العلاقة بين ثاني أكسيد الكربون المائي وحوض الكربون (المقطع 2.11).

الملحق ب-5 كمونات الاختزال والأكسدة في المحاليل المائية[a]

نصف تفاعل الاختزال[b]	E°	pE°	$pE^\circ(w)$ [c]
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	+2.075	+35.1	+28.1
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.763	+29.8	+22.8
$MnO_4^- + 4H_3O^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 6H_2O$	+1.692	+28.6	+19.3
$2HClO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cl_2 + 2H_2O$	+1.630	+27.6	+20.6
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1.396	+23.6	+23.0
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.36	+23.0	+6.67
$2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow N_2 + 6H_2O$	+1.25	+21.1	+12.7
$O_3 + H_2O + 2e^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$	+1.24	+21.0	+28.0
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.230	+20.8	+6.80
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.229	+20.8	+13.8
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	+0.955	+16.1	+6.77
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow HNO_2 + H_2O$	+0.940	+15.9	+5.11
$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	+0.89	+15.0	+22.0
$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$	+0.882	+14.9	+6.15
$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow NO_2^- + H_2O$	+0.837	+14.2	+7.15
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0.771	+13.0	+13.0
$CH_2O + 4H^+ + 4e^- \rightarrow CH_4 + H_2O$	+0.411	+6.94	−0.06
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	+0.40	+6.76	+13.8
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- \rightarrow S + 4H_2O$	+0.353	+5.96	−3.37
$SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e^- \rightarrow HS^- + 4H_2O$	+0.248	+4.20	−3.75
$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	+0.170	+2.87	−4.13
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.00	0.00	−7.00
$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow \{CH_2O\} + H_2O$	−0.071	−1.20	−8.20
$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$	−0.50	−8.45	−8.45
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	−0.828	−14.0	−7.00

[a] **ملاحظة:** $pE^\circ = E^\circ/0.0591$. راجع المعادلة 44.10 لمزيد من التفاصيل.

المصدر: Daniel C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 4th ed. (New York: W. H. Freeman and Co., 1995).
Werner Stumm and James J. Morgan, *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters* (New York: Wiley, 1981).

[b] للتبسيط، استُعمل H^+ عوضاً من أيون الهدرونيوم H_3O^+ في جميع المعادلات.

[c] ثمة شرح لـــ $pE^\circ(w)$ في الفصل الخامس عشر.

الملحق ث-1 ثوابت أساسية

عدد أفوكادرو	N_A	$6.0221367\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}$
ثابت بولتسمان	k	$1.38066\times10^{-23}\ \text{J K}^{-1}$
ثابت فارداي	F	$9.6485309\times10^{4}\ \text{C mol}^{-1}$
ثابت الغاز	R	$8.314510\ \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
		$0.082057\ \text{L atm K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$
ثابت بلانك	h	$6.6260755\times10^{-34}\ \text{J s}$
سرعة الضوء (في الخلاء)	c	$2.99792458\times10^{8}\ ms^{-1}$
الضغط النظامي	P^0	$1.01325\times10^{5}\ \text{Pa}$

الملحق ث–2 بوادئ النظام المتري (SI) وعلاقات هندسية أساسية

أتُّو	atto	10^{-18}	a
فِمتو	femto	10^{-15}	f
بيكو	pico	10^{-12}	p
نانو	nano	10^{-9}	n
مكِرو	micro	10^{-6}	μ
ميلِّي	milli	10^{-3}	m
سنتي	centi	10^{-12}	c
ديسي	deci	10^{-1}	d
هكتو	hecto	10^{2}	h
كيلو	kilo	10^{3}	k
ميغا	mega	10^{6}	M
جيغا	giga	10^{9}	G
تِرا	tera	10^{12}	T
بيتا	peta	10^{15}	P
إكسا	exa	10^{18}	E

محيط الدائرة يساوي $2\pi r = \pi d$

مساحة الدائرة تساوي πr^2

مساحة سطح الكرة تساوي $4\pi r^2$

حجم الكرة يساوي $\frac{4}{3}\pi r^3$

الثبـت التعريفـي

احتجاز الأشعة (radiative forcing): الفرق بين طاقة الأشعة الواردة إلى طبقة من الجو وتلك الخارجة منها مقدَّراً بالواط للمتر المربع. وتعني القيمة الموجبة أن ثمة طاقة واردة أكثر ترفع من درجة حرارة الطبقة، وتعني القيمة السالبة طاقة خارجة أكثر تُبرِّد الطبقة.

إشباع قاعدي (base saturation): نسبة عدد مواقع مبادلة الأيونات الموجبة المشغولة بأيونات إلى عدد المواقع الكلي.

أكسجين أحادي (singlet oxygen): الأكسجين $^{1}O_2$، هو الاسم الشائع لصيغة الأكسجين الجزيئي المؤقت المغنطيسية، وهي صيغة أقل استقراراً من الأكسجين الثنائي العادي.

أكسجين فردي (odd oxygen): جنس من الأكسجين يحتوي على عدد فردي من الذرات، ومن أمثلته الأوزون.

أكسيانيون (oxyanion): أيون سالب يحتوي على ذرة أكسجين أو أكثر مرتبط بعنصر آخر (من أمثلتها أيونات الكبريتات والكربونات).

أكسيد فائق (superoxide): مركَّب يحتوي على أيون جزيء أكسجين سالب أحادي التكافؤ، أو الأيون نفسه.

أليف النوى (nucleophile): أي جنس يُعطي زوج إلكترونات لأليف إلكترونات لتكوين رابطاً كيميائياً في تفاعل. يمكن لجميع الجزيئات أو الأيونات التي يوجد فيها زوج حر من الإلكترونات أن تكون أليفة للنوى.

امتزاز (adsorption): الالتصاق الفيزيائي لأيونات أو جزيئات على سطح طور آخر.

امتصاز (sorption): مفعولا الامتصاص والامتزاز معاً.

امتصاص (absorption): دخول مادة ذات حالة معينة في مادة ذات حالة أخرى، من قبيل امتصاص مادة صلبة لمادة سائلة، أو امتصاص مادة سائلة لمادة غازية.

إنتاجية كمومية (quantum yield): الإنتاجية الكمومية لسيرورة محرَّضة بالإشعاع هي عدد مرات حدوث حدث معين لكل فوتون تمتصه السيرورة.

أيونوسفير (ionosphere): الجو المتأيِّن، وهو المنطقة التي تقع على ارتفاعات من 70 و400 كيلو متر. تحتوي على تركيز عال من الإلكترونات التي تكوَّنت بفعل إشعاعات واردة من الفضاء، ولذا تؤثِّر في الاتصالات الراديوية ذات الأمواج القصيرة.

تجوية (weathering): مفاعيل العوامل الجوية في حت اليابسة، ويمكن لتلك المفاعيل أن تكون فيزيائية أو كيميائية، أو حتى عضوية وحيوية.

تروبوسفير (troposphere): الجو السفلي، وهي المنطقة من الجو التي تقع على ارتفاعات من 0 حتى 15 كيلو متراً. تنخفض درجة الحرارة مع زيادة الارتفاع في التروبوسفير.

تفاعل من المرتبة الأولى (first order reaction): تفاعلٌ يتناسب معدَّله مباشرة مع تركيز متفاعل واحد.

تكوُّن الأجناس (speciation): تكوُّن أجناس جديدة نتيجة لمفاعيل جغرافية أو فزيولوجية أو أو عضوية أو سلوكية تمنع الجنس السابق من التكاثر.

ثرموسفير (thermosphere): الجو العلوي، وهي المنطقة من الجو التي تقع على ارتفاعات من 85 حتى 500 كيلو متر. ترتفع درجة الحرارة مع زيادة الارتفاع في الثرموسفير وتصل حتى نحو 1727 درجة مئوية عند الارتفاعات العالية.

قعر تسييل (fluidized bed): تتشكَّل الفرشة المسيَّلة عندما نضع مادة جسَيْمية صلبة مع سائل في وعاء ضمن ظروف ملائمة تجعل المزيج يسلك سلوك السائل. ويتحقَّق ذلك بضغط سائل ضمن المادة الجسَيْمية.

حراثة أصغرية (conservation tillage): طريقة حراثة حديثة تحافظ على التربة والماء والطاقة من خلال تقليص كثافة الحراثة والإبقاء على بقايا النباتات في التربة.

حصيلة التفاعل (reaction quotient): نسبة النواتج إلى المتفاعلات الموجودة في التفاعل في أي لحظة من الزمن.

خُثّ (peat): مادة نباتية متحلِّلة جزئياً.

دُبال (humin): جزء من مكوِّنات التربة العضوية لا ينحل في محاليل قلوية مخفَّفة. ويتكوَّن من تفكيك أوراق النباتات بواسطة متعضيات التربة المكروية.

درجة الحرارة المكافئة (effective temperature): درجة حرارة الجسم الأسود الذي يُصدِر نفس المقدار الكلي من الإشعاع الذي يُصدره الجسم المعني.

دليل الاحتباس الحراري (global-warming potential): دليل يعبِّر عن الحرارة التي تُحتَجز في الجو، ويساوي نسبة ما يحتجزه الغاز موضوع الاهتمام من حرارة إلى ما يحتجزه ثاني أكسيد الكربون. ويُحسَب على مدى 20 أو 100 أو 500 سنة.

دورة مؤخِّرة (holding cycle): سيرورة جوية تتفاعل فيها أجناس لتعطي صيغاً غير تفاعلية يمكن أن تتحرَّر لاحقاً وتشارك في تدمير الأوزون.

ذاتي التغذية (autotroph): متعضٍّ يستطيع تكوين مواد عضوية مغذِّية من مواد لا عضوية بسيطة من قبيل ثاني أكسيد الكربون.

رقم الموجة (wave number): مقلوب طول الموجة.

ستراتوسفير (stratosphere): الجو الأوسط القريب، وهي المنطقة التي تقع على ارتفاعات من 15 حتى 50 كيلو متراً. تزداد درجة الحرارة مع زيادة الارتفاع الستراتوسفير.

سماد أخضر (green manure): نباتات تُزرع لإغناء التربة بالمغذِّيات والمادة العضوية، ومن تلك النباتات الحلبة وفول الصويا والبرسيم والفصة وغيرها.

سيرورة الحمأة المفعَّلة (activated sludge process): سيرورة حيوية لاهوائية لمعالجة مياه الفضلات تقوم فيها جراثيم وفطريات ووحيدات خلية بتسريع تفكيك المادة العضوية التي تحتاج إلى أكسجين.

صخر استحالي (metamorphic rock): صخر يتكوَّن بتحويلات كيميائية وفيزيائية جوهرية تحصل عند درجات حرارة أعلى من 150–200 درجة مئوية وضغوط أعلى من 1500 بار لأنواع أخرى من الصخور من قبيل الصخور النارية والرسوبية.

صخر ناري (igneous rock): صخر يتكون من برودة وتصلُّب صُهارة البراكين.

عامل حموضة السحق (abrasion pH): تبدُّل عامل حموضة الماء حين سحق معدنيات لتصبح مسحوقاً ناعماً.

عزم ثنائي القطبية (dipole moment): مقدار يُعبِّر عن المسافة بين شحنتين كهربائيتين متعاكستين، ويُعطى بوحدة C m.

عمود الماء (water column): عمود تخيُّلي يمتد من سطح التجمُّع المائي حتى قاعه، ويُستعمل هذا المفهوم في الدراسات البيئية للتعبير عن تغيُّرات خواص الماء مع تغيُّر العمق، ومن تلك الخواص عامل الحموضة pH ودرجة العكَر ودرجة الحرارة والملوحة وتراكيز الغرويات والمعلَّقات (الرذاذات) والمبيدات والجراثيم وغيرها.

غَيْري التغذية (heterotroph): متعضٍّ لا يستطيع تثبيت الكربون، ويستعمل كربون عضوي ركَّبته متعضيات أخرى غذاء له. انظر ذاتي «التغذية».

فرط التغذية المائية (eutrophy): زيادة كبيرة بمقدار المغذِّيات التي في الماء تؤدي إلى استنزاف الأكسجين وحرمان الحيوانات البحرية منه.

فصل استشرابي (chromatography): فصل مكوِّنات مزيج بتمريره وهو محلول أو بخار عبر وسط تتحرك فيه المكوِّنات بسرعات مختلفة.

فِلسبار (feldspar <http://en.wikipedia.org/wiki/Feldspar>): أي مجموعة من المعدنيات المتبلورة التي تحتوي على سليكات ألمنيوم البوتاسيوم أو الصوديوم أو الكالسيوم أو الباريوم.

قابلية اجتذاب الإلكترون (electronegativity): خاصية جذب ذرة أو جذر لإلكترونات حين تكوين رابط أيوني.

قرينة استنزاف الأوزون (ozone depletion potential): مقدار نسبي يُعبِّر عن مفعول مادة كيميائية في استنزاف الأوزون، منسوباً إلى مفعول ميثان فلور ثلاثي الكلور CFC-11 الذي اعتُبرت قرينته مساوية للواحد.

كربوهدرات (carbohydrate): مركَّبات عضوية صيغتها العامة هي $C_m(H_2O)_n$، ويمكن اعتبارها ماءات الكربون.

لابروتوني (aprotic): مذيب لا يُعطي ولا يقبل أيونات هدروجين.

ليدار (LIDAR): أتى الاسم من الأحرف الأولى للعبارة الإنكليزية Light Detection and Ranging التي تعني القياس الضوئي من بُعد للمسافة. واللايدَر هو نوع من الرادار تُستعمل فيه نبضات الليزر.

مافيّ (mafie): صفة صخر ناري وشبه ناري يحتوي على نسبة عالية من المغنيزيوم (ما ma) والحديد (في fe).

متعضٍّ مطواع غذائياً (facultative organism): متعضٍّ يستطيع التكيف مع وجود الأكسجين الجوي وعدمه.

متعض مقيَّد غذائياً (obligate organism): متعضٍّ ينمو ويعيش من دون وجود الأكسجين الجزيئي.

متعضٍّ مكروي (microorganism or microbe): متعضٍّ وحيد الخلية أو متعضٍّ يعيش في مستعمرة من المتعضيات الخلوية.

مجال الثقة a% (confidence interval a%): هو المجال الذي تقع ضمنه a% من القيم العشوائية موضوع الاهتمام. مثلاً، افترض أن 95٪ من قيم عشوائية يقع ضمن المجال x ± c، امتد مجال الثقة 95٪ من x-c حتى x+c.

مجانس (congener): المجانس لشيء ما هو شيء له نفس صفات ذلك الشيء.

مخلب (chelate): ربيطة تقبض على الطور الآخر بذراعين على شكل مخلب.

مداري (tropic): نسبةً إلى المنطقة التي تقع على جانبي خط الاستواء بين مدار السرطان عند خط العرض 23º2616 شمالاً، ومدار الجدي عند خط العرض 23º2616 جنوباً. ضمن هذه المنطقة، يمكن لأشعة الشمس أن تكون عمودية على الأرض مرة واحدة في السنة على الأقل.

معادن أرض قلوية (alkaline earth metals): Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra.

معايرة كيميائية (titration): طريقة لتحديد تركيز مادة في محلول بإضافتها إلى كاشف كيميائي معياري ذي تركيز معروف بمقادير محدَّدة بعناية إلى أن يكتمل تفاعل معين بنسبة معرَّفة يدل عليها بتغير لون الكاشف أو بقياسات كهربائية، ثم يُحسب التركيز المجهول.

معدنيات (mineral): مواد صلبة طبيعية تتكون بواسطة سيرورات كيميائية وتتصف بخواص كيميائية مميِّزة وببنية ذرية منتظمة وخواص فيزيائية نوعية. ومن أمثلة المعدنيات الكالسيوم والحديد والمغنيزيوم والبوتاسيوم والصوديوم.

مقدرة على مبادلة الأيونات الموجبة (cation exchange capacity): عدد المواقع الموجودة على سطوح جسَيْمات التربة التي يمكن أن تستوعب أيونات موجبة بواسطة قوى كهرساكنة.

ملح طبيعي (natural salt): ملح ينتج من تفاعل حمض وأساس من دون أن يأخذ أيّاً من خصائصهما.

ملوِّن (chromophore): جزء من جزيء مسؤول عن لونه. وينشأ اللون عندما يمتص الجزيء موجات ذات أطوال معينة من الضوء المرئي وينقلها أو يعكسها.

منحدر حراري (thermocline): طبقة رقيقة في تجمُّع مائي من قبيل بحر أو بحيرة أو هواء تتغيَّر فيها درجة الحرارة مع ازدياد العمق بسرعة أكبر من تغيُّرها في الطبقات التي في الأعلى أو الأسفل.

منطقة فادوز (vadose zone): هي المنطقة الممتدة بين سطح الأرض ومنسوب المياه الجوفية.

مونتموريلُّنايت (montmorillonite): صلصال غني بالألمنيوم من المجموعة السمكتيتية، ويحتوي على بعض الصوديوم والمغنيزيوم.

ميزوسفير (mesosphere): الجو الأوسط البعيد، وهي المنطقة من الجو التي تقع على ارتفاعات من 50 حتى 85 كيلو متراً. تنخفض درجة الحرارة مع زيادة الارتفاع في الميزوسفير.

ناتج الانحلال (solubility product) K_{sp}: ثابت توازن تفاعل كيميائي تنحل فيه مادة صلبة في الماء معطية أيونات في المحلول.

ناقلية هيدروليكية (hydraulic conductivity): معدَّل انتقال الماء عبر التربة.

نفاذية (permeability): مقدار يُعبِّر عن مقدرة المادة المسامية على نقل السوائل.

نفوذية (transmittance): نسبة الطاقة الضوئية (الكهرمغناطيسية) التي تعبر الجسم إلى الطاقة الكلية الوارد إليه، وذلك عند طول موجة معين.

هدروكربون (hydrocarbon): مركَّب عضوي يحتوي على كربون وهدروجين فقط.

ثبت المصطلحات
عربي ــ إنجليزي

اتحاد، تجمع	association
احتجاز الأشعة	radiative forcing
أحياء الأعماق، القاعيات	benthos
ارتشاح، تسرب	vadose
أرِّنيوس	Arrhenius
استحالي	metamorphic
أَسْتَرة	esterification
أسْتَرة تبادلية	transesterification
استطاعة	power
استنظام	normalization
استيعاب، تمثيل	assimilation
أكسجين فردي	odd oxygen
أكسجين واحدي	singlet oxygen
أكسدة/ إرجاع – اختزال	redox
أكسيد فائق	superoxide
أليف النوى	nucleophile
أليف للبرودة	psychrophile
أليف للحرارة العالية	thermophile
أليف للحرارة المعتدلة	mesophile
أليف للدهون	lipophilic

amphiphilic	أليف للدهون والماء
hydrophilic	أليف للماء
aliphatic	أليفاتي
alicyclic	أليفاتي دوري
adsorption	امتزاز
sorption	امتصاز
absorption	امتصاص
ammonification	أمْوَنة
quantum yield	إنتاجية كمومية
Eurasia	أوراسيا (المنطقة الواصلة بين أوربا وآسيا)
dichlorodiphenyltrichloroethane DDT	إيثان ثلاثي كلور ثنائي فينيل ثنائي الكلور (د.د.ت.)
dichlorodiphenyldichloroethane DDD	إيثان ثنائي كلور ثنائي فينيل ثنائي الكلور (د.د.د.)
counterion	أيون مضاد
ionosphere	أيونوسفير (الجو المتأيِّن)
evapotranspiration	بخر التنفس النباتي
phenocryst	بلّورة بركانية
benzene	بنزِن
gasohol	بنزين كحولي (مزيج من البنزين والكحول)
gasoline	بنزين، غازولين
texture	بنيان، نسيج، قوام
hydrosphere	بيئة مائية
flocculation	تثفيل
weathering	تجوية
hypochlorite	تحت الكلوريت، هيبوكلوريت
protolysis	تحلُّل بروتوني
acidification	تحميض
neutralization	تحييد، تعديل

recycling	تدوير
acid sulfate soil	تربة الكبريتات الحمضية
troposphere	تروبوسفير (الجو السفلي)
precipitation	تساقط، مطر، ترسُّب
base saturation	تشبُّع قاعدي
complexation, complexing	تعقيد
dissociation	تفكُّك
photolysis	تفكيك (تحليل) ضوئي
hydrogenolysis	تفكيك بالهدرجة
pyrolysis	تفكيك حراري، تحلُّل حراري
speciation	تكوُّن الأجناس
hydration	تمييه، تميُّه
sequestering	تنحية، عزل
elution	تنظيف كيميائي بمذيب، شطف
air purge	تنفيض هوائي
aeration	تهوية
distribution	توزُّع
deposition	توضُّع
association constant	ثابت الارتباط
thermosphere	ثرموسفير (الجو العلوي)
floc	ثفل
acinetobacter	جرثوم عديم الحركة
achromobacter	جرثوم لاصبغي
bulky	جَسِيم
reservoir Species	جنس خازن
phreatic	جوفي
adiabatic	حافظ للحرارة، كظوم، أدياباتي
ground state	حالة الطاقة الدنيا، الطاقة الدركية (الأرضية)
alum	حجر الشَّب

fluidized bed	حجرة تسييل
incineration	حرْق
reaction quotient	حصيلة التفاعل
hydrolysis	حلْمهة، حلمأة، إماهة، تحليل مائي
hydrolytic	حلْمهي
adipic acide	حمض الأديبيك
oxalic acid	حمض الأوكزاليك
benzoic acid	حمض البنزويك (الصمغ البنزويني)
humic acid	حمض الدُّبال
sulfonic acid	حمض السلفونيك
silicic acid	حمض السليسيك
phosphonic acid = phosphorous acid	حمض الفوسفور
citric acid	حمض الليمونيك (الستريك)
formic acid	حمض النمل، حمض الفورميك
hypochlorous acid	حمض الهيبوكلوروز
propionic acid	حمض بروبيوني (حمض البروبان)
nitrilotriacetic acid	حمض ثلاثي الخل النتريلي
fulvic acid	حمض حنطي، حمض الفولفيك
pernitric acid	حمض فوق النتريك
hydrochloric acid	حمض كلور الماء
amphoteric	حمضي قاعدي
biotic	حيوي
surfactants	خافض توتر سطحي (عامل تبليل)
slag	خَبَث
peat	خُثّ
lignin	خَشَبين
pumice	خفَّان
acetone	خلُّون/ أسيتون
humus	دُبال

humic	دُبالي
humin	دُبالين
groundwater ubiquity score (GUS)	درجة الانتشار في المياه الجوفية
effective temperature	درجة الحرارة المكافئة
global warming potential	دليل الاحتباس الحراري
air quality index	دليل جودة الهواء
null cycle	دورة صفرية
holding cycle	دورة مؤخِّرة
autotroph	ذاتي التغذية
chemoautotrophic	ذاتي التغذية الكيميائية
donor atom	ذرة معطية
ligand	ربيطة
wave number	رقم الموجة
phytotoxic	سام للنبات
stratosphere	ستراتوسفير (الجو الأوسط القريب)
soot	سخام
monosaccharide	سكر بسيط، سكر أحادي
green manure	سماد أخضر
compost	سماد عضوي
flux	سيالة، فيض
activated sludge process ASP	سيرورة الحمأة المفعَّلة
anion	شاردة سالبة
cation	شاردة موجبة
Metalloid = semimetal	شبه معدن
semimetal = Metalloid	شبيه المعدن
stoichiometric	صحيح أمثال التفاعل
gneiss	صخر صوَّاني، نايس
smog	ضباب دخاني
energy	طاقة

diatom	طحلب الداياتوم (من المشطورات)
alluvium	طمي
volatile	طيار، قابل للتبخُّر
standard conditions	ظروف قياسية
albedo	عامل انعكاس، نصوع
pH	عامل حموضة
dipole moment	عزم ثنائي القطب
agronomy	علم المحاصيل الزراعية
water column	عمود ماء
trace element	عنصر ضئيل الأثر
plankton	عوالق
zooplankton	عوالق حيوانية
phytoplankton	عوالق نباتية
saturation extract	عينة تربة مشبعة بالأملاح
noble gas	غاز ضعيف التفاعل
colloid	غَرَوان
colloidal	غَرَوي، غرواني
rainout	غسل مطري
heterotroph	غيري التغذية
chromatography	فصل استشرابي
fractionation	فصل حراري، تجزئة
fraction	فصلة، جزة، نسبة
anoxic	فقير بالأكسجين/ لاهوائي
oligotrophic	فقير بالغذاء
feldspar	فِلسبار، مجموعة سليكات الألمنيوم
electronegativity	قابلية اجتذاب الإلكترون
solubility	قابلية الذوبان
ozone depletion potential	قرينة استنزاف الأوزون
clathrate	قَفَصي

centrifugal force	قوة طرد مركزية
biota	كائنات حية
biomass	كتلة حيوية
bulk density	كثافة إجمالية
non-stoichiometric	كسري أمثال التفاعل
alkylation	كلوَنة
quantum	كَمَّة (طاقة)
washout	كنْس مطري
geochemistry	كيمياء الأرض
abiotic	لاحيوي
anaerobic	لاهوائي
LIDAR	ليدار
endothermic	ماص للحرارة
endergonic	ماص للطاقة
mafic	مافِيّ
hydrate	ماهات، هيدرات
herbicide	مبيد أعشاب
herbicide	مبيد أعشاب طفيلية
bactericide	مبيد جراثيم
Pesticide	مبيد حشرات
insecticide	مبيد حشري
biocide	مبيد حيوي
fungicide	مبيد فطريات
acaricide	مبيد قُراد
amphiprotic	متذبذب
polydisperse	متعدِّد الوزن الجزيئي
microorganism = microbe	متعضٍّ مكروي
benthic organism	متعضيات الأعماق
confidence interval	مجال الثقة

congener	مُجانِس (من نفس الجنس)، مُشاكل
enthalpy	محتوى حراري
sensor	مِحس/ مستشعر
sensitizer	مُحَسِّس
additive	مُحسِّن، مُضاف
neutalizing	محيِّد، معدِّل
chelate	مخلب، كلاّب
residence time	مدة المكوث
fumigant	مُدخِّن
precipitator	مرسِّب
lean mixture	مزيج فقير بالوقود
mean free path	المسار الوسطي الحر
facultative	مطواع
titration	معايرة كيميائية
mesotrophic	معتدل التغذية
kinetics	معدلات التفاعل الكيميائي أو الحيوي
mineralization	معدَنة
minerals	معدنيات
complex	معقد، تعقيد
sterilant	معقِّم
eutrophic	مفرط التغذية المائية
green house effect	مفعول الدفيئة (البيت الزجاجي)، احتباس حراري
fluorinated	مُفلْوَر
acid-neutralizing capacity	مقدرة على تعديل الحموضة
cation exchange capacity	مقدرة على مبادلة الأيونات الموجبة
telescope	مقراب، تليسكوب
spectrometer	مقياس الطيف
obligate	مقيَّد
landfill	مِكَبّ، مزبلة، قُمَّة

carburetor	مُكربِن
chlorinated	مُكلْوَر
coccus	مكور
neutral Salt	ملح معتدل
salinity	ملوحة
chromophore	ملوِّن
thermocline	منحدر حراري
water table	منسوب المياه الجوفية
phreatic zone	منطقة المياه الجوفية
vadose zone	منطقة فادوز
three-way catalytic system	منظومة تحفيز ثلاثية
balance	موازنة
buffer	موقٍ، دارئ
montmorillonite	مونتموريلُّنايت
methylation	مَيْثلة
methanation	مَيْثَنة
mesosphere	ميزوسفير (الجو الأوسط البعيد)
solubility product	ناتج الانحلال
igneous	ناري
exothermic	ناشر للحرارة
hydraulic conductivity	ناقلية هيدروليكية
transpiration	نتح، تعرق النبات
half reaction	نصف تفاعل
vadose zone	نطاق الارتشاح (التسرب)
rhizosphere	نطاق الجذور
epilimnion	نطاق المياه الدافئة
hypolimnion	نطاق المياه القاعية
permeability	نفاذية
transmittance	نفوذية

hydrophobic	نفور من الماء
aerosol	هباب، جسيمات معلقة، معلّقات جوية
hectare (ha)	هكتار (10000 متر مربع)
aerobic	هوائي
profile	هيئة، سيماء
protozoa	وحيد الخلية

ثبت المصطلحات
إنجليزي ــ عربي

abiotic	لاحيوي
absorption	امتصاص
acaricide	مبيد قُراد
acetone	خلُّون، أسيتون
achromobacter	جرثوم لاصبغي
acid sulfate soil	تربة الكبريتات الحمضية
acidification	تحميض
acid-neutralizing capacity	مقدرة على تعديل الحموضة
acinetobacter	جرثوم عديم الحركة
activated sludge process	سيرورة الحمأة المفعَّلة
additive	مُحسِّن، مُضاف
adiabatic	حافظ للحرارة، كظوم، أدياباتي
adipic acide	حمض الأديبيك
adsorption	امتزاز
aeration	تهوية
aerobic	هوائي
aerosol	هباب، جسيمات معلقة، معلَّقات جوية
agronomy	علم المحاصيل الزراعية
air purge	تنفيض هوائي
air quality index	دليل جودة الهواء

albedo	عامل انعكاس، نصوع
alicyclic	أليفاتي دوري
aliphatic	أليفاتي
alkylation	كلوَنة
alluvium	طمي
alum	حجر الشَّب
ammonification	أمْوَنة
amphiphilic	أليف للدهون والماء
amphiprotic	متذبذب
amphoteric	حمضي قاعدي
anaerobic	لاهوائي
anion	شاردة سالبة
anoxic	فقير بالأكسجين، لاهوائي
Arrhenius	أرِّنيوس
assimilation	استيعاب، تمثيل
association	اتحاد، تجمع
association constant	ثابت الارتباط
autotroph	ذاتي التغذية
bactericide	مبيد جراثيم
balance	موازنة
base saturation	تشبُّع قاعدي
benthic organism	متعضيات الأعماق
benthos	أحياء الأعماق، القاعيات
benzene	بنزِن
benzoic acid	حمض البنزويك (الصمغ البنزويني)
biocide	مبيد حيوي
biomass	كتلة حيوية
biota	كائنات حية
biotic	حيوي

buffer	موقٍ، دارئ
bulk density	كثافة إجمالية
bulky	جَسِيم
carburetor	مُكربِن
cation	شاردة موجبة
cation exchange capacity	مقدرة على مبادلة الأيونات الموجبة
centrifugal force	قوة طرد مركزية
chelate	مخلب، كلاّب
chemoautotrophic	ذاتي التغذية الكيميائية
chlorinated	مُكلْوَر
chromatography	فصل استشرابي
chromophore	ملوِّن
citric acid	حمض الليمونيك (الستريك)
clathrate	قَفَصي
coccus	مكور
colloid	غَرَوان
colloidal	غَرَوي، غرواني
complex	معقد، تعقيد
complexation, complexing	تعقيد
compost	سماد عضوي
confidence interval	مجال الثقة
congener	مُجانِس (من نفس الجنس)، مُشاكل
counterion	أيون مضاد
deposition	توضُّع
diatom	طحلب الداياتوم (من المشطورات)
dichlorodiphenyldichloroethane DDD	إيثان ثنائي كلور ثنائي فينيل ثنائي الكلور (د.د.د.)
dichlorodiphenyltrichloroethane DDT	إيثان ثلاثي كلور ثنائي فينيل ثنائي الكلور (د.د.ت.)

dipole moment	عزم ثنائي القطب
dissociation	تفكُّك
distribution	توزُّع
donor atom	ذرة معطية
effective temperature	درجة الحرارة المكافئة
electronegativity	قابلية اجتذاب الإلكترون
elution	تنظيف كيميائي بمذيب، شطف
endergonic	ماص للطاقة
endothermic	ماص للحرارة
energy	طاقة
enthalpy	محتوى حراري
epilimnion	نطاق المياه الدافئة
esterification	أَسْتَرة
Eurasia	أوراسيا (المنطقة الواصلة بين أوربا وآسيا)
eutrophic	مفرط التغذية المائية
evapotranspiration	بخر التنفس النباتي
exothermic	ناشر للحرارة
facultative	مطواع
feldspar	فِلِسبار، مجموعة سليكات الألمنيوم
floc	ثفل
flocculation	تثفيل
fluidized bed	حجرة تسييل
fluorinated	مُفلْوَر
flux	سيالة، فيض
formic acid	حمض النمل، حمض الفورميك
fraction	فصلة، جزة، نسبة
fractionation	فصل حراري، تجزئة
fulvic acid	حمض حنطي، حمض الفولفيك
fumigant	مُدخِّن

fungicide	مبيد فطريات
gasohol	بنزين كحولي (مزيج من البنزين والكحول)
gasoline	بنزين، غازولين
geochemistry	كيمياء الأرض
global warming potential	دليل الاحتباس الحراري
gneiss	صخر صوَّاني، نايس
green house effect	مفعول الدفيئة (البيت الزجاجي)، احتباس حراري
green manure	سماد أخضر
ground state	حالة الطاقة الدنيا، الطاقة الدركية (الأرضية)
groundwater ubiquity score (GUS)	درجة الانتشار في المياه الجوفية
half reaction	نصف تفاعل
hectare (ha)	هكتار (10000 متر مربع)
herbicide	مبيد أعشاب
herbicide	مبيد أعشاب طفيلية
heterotroph	غيري التغذية
holding cycle	دورة مؤخِّرة
humic	دُبالي
humic acid	حمض الدُّبال
humin	دُبالين
humus	دُبال
hydrate	ماهات، هيدرات
hydration	تمييه، تميُّه
hydraulic conductivity	ناقلية هيدروليكية
hydrochloric acid	حمض كلور الماء
hydrogenolysis	تفكيك بالهدرجة
hydrolysis	حلْمهة، حلمأة، إماهة، تحليل مائي
hydrolytic	حلْمهي
hydrophilic	أليف للماء

hydrophobic	نفور من الماء
hydrosphere	بيئة مائية
hypochlorite	تحت الكلوريت، هيبوكلوريت
hypochlorous acid	حمض الهيبوكلوروز
hypolimnion	نطاق المياه القاعية
igneous	ناري
incineration	حرْق
insecticide	مبيد حشري
ionosphere	أيونوسفير (الجو المتأيِّن)
kinetics	معدلات التفاعل الكيميائي أو الحيوي
landfill	مِكَبّ، مزبلة، قُمَّة
lean mixture	مزيج فقير بالوقود
LIDAR	ليدار
ligand	ربيطة
lignin	خَشَبين
lipophilic	أليف للدهون
mafic	مافِيّ
mean free path	المسار الوسطي الحر
mesophile	أليف للحرارة المعتدلة
mesosphere	ميزوسفير (الجو الأوسط البعيد)
mesotrophic	معتدل التغذية
Metalloid = semimetal	شبه معدن
metamorphic	استحالي
methanation	مَيْثَنة
methylation	مَيْثلة
microorganism = microbe	متعضٍّ مكروي
mineralization	معدَنة
minerals	معدنيات
monosaccharide	سكر بسيط، سكر أحادي

montmorillonite	مونتموريلُّنايت
neutalizing	محيِّد، معدِّل
neutral Salt	ملح معتدل
neutralization	تحييد، تعديل
nitrilotriacetic acid	حمض ثلاثي الخل النتريلي
noble gas	غاز ضعيف التفاعل
non-stoichiometric	كسري أمثال التفاعل
normalization	استنظام
nucleophile	أليف النوى
null cycle	دورة صفرية
obligate	مقيَّد
odd oxygen	أكسجين فردي
oligotrophic	فقير بالغذاء
oxalic acid	حمض الأوكزاليك
ozone depletion potential	قرينة استنزاف الأوزون
peat	خُثّ
permeability	نفاذية
pernitric acid	حمض فوق النتريك
Pesticide	مبيد حشرات
pH	عامل حموضة
phenocryst	بلّورة بركانية
phosphonic acid = phosphorous acid	حمض الفوسفور
photolysis	تفكيك (تحليل) ضوئي
phreatic	جوفي
phreatic zone	منطقة المياه الجوفية
phytoplankton	عوالق نباتية
phytotoxic	سام للنبات
plankton	عوالق
polydisperse	متعدِّد الوزن الجزيئي

power	استطاعة
precipitation	تساقط، مطر، ترسُّب
precipitator	مرسِّب
profile	هيئة، سيماء
propionic acid	حمض بروبيوني (حمض البروبان)
protolysis	تحلُّل بروتوني
protozoa	وحيد الخلية
psychrophile	أليف للبرودة
pumice	خفَّان
pyrolysis	تفكيك حراري، تحلُّل حراري
quantum	كَمَّة (طاقة)
quantum yield	إنتاجية كمومية
radiative forcing	احتجاز الأشعة
rainout	غسل مطري
reaction quotient	حصيلة التفاعل
recycling	تدوير
redox	أكسدة/ إرجاع - اختزال
reservoir Species	جنس خازن
residence time	مدة المكوث
rhizosphere	نطاق الجذور
salinity	ملوحة
saturation extract	عينة تربة مشبعة بالأملاح
semimetal = Metalloid	شبيه المعدن
sensitizer	مُحَسِّس
sensor	مِحُس/ مستشعر
sequestering	تنحية، عزل
silicic acid	حمض السليسيك
singlet oxygen	أكسجين واحدي
slag	خَبَث

smog	ضباب دخاني
solubility	قابلية الذوبان
solubility product	ناتج الانحلال
soot	سخام
sorption	امتصاز
speciation	تكوُّن الأجناس
spectrometer	مقياس الطيف
standard conditions	ظروف قياسية
sterilant	معقِّم
stoichiometric	صحيح أمثال التفاعل
stratosphere	ستراتوسفير (الجو الأوسط القريب)
sulfonic acid	حمض السلفونيك
superoxide	أكسيد فائق
surfactants	خافض توتر سطحي (عامل تبليل)
telescope	مقراب، تليسكوب
texture	بنيان، نسيج، قوام
thermocline	منحدر حراري
thermophile	أليف للحرارة العالية
thermosphere	ثرموسفير (الجو العلوي)
three-way catalytic system	منظومة تحفيز ثلاثية
titration	معايرة كيميائية
trace element	عنصر ضئيل الأثر
transesterification	أسْتَرة تبادلية
transmittance	نفوذية
transpiration	نتح، تعرق النبات
troposphere	تروبوسفير (الجو السفلي)
vadose	ارتشاح، تسرب
vadose zone	منطقة فادوز
vadose zone	نطاق الارتشاح (التسرب)

volatile	طيار، قابل للتبخُّر
washout	كنْس مطري
water column	عمود ماء
water table	منسوب المياه الجوفية
wave number	رقم الموجة
weathering	تجوية
zooplankton	عوالق حيوانية

فهـــرس

- ب -

ـ ث ـ

ـ ج ـ

- ح -

- خ -

- د -

ـ ذ ـ

ـ ر ـ

ـ ز ـ

ـ ض ـ

ـ ط ـ

ـ ظ ـ

ـ ع ـ

- غ -

- ف -

- ق -

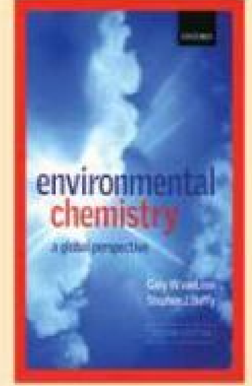
- ك -

ـ ل ـ

ـ م ـ

ـ ن ـ

كيمياء البيئة
نظرة شاملة(*)



(*) الكتاب الأول من البيئة

السلسلة: تضم هذه السلسلة ترجمة لأحدث الكتب عن التقنيات التي يحتاج إليها الوطن العربي في البحث والتطوير ونقل المعرفة إلى القارئ العربي.

الكتاب: يصف هذا الكتاب المبادئ الكيميائية التي تقوم عليها السيرورات الطبيعية التي تحصل في الهواء والماء والتربة وفي ما بينها. ويستقصي أثر الأنشطة البشرية في تلك السيرورات، مثيراً قضايا بيئية مقلقة عالمياً.

ومن خلال التركيب الكيميائي لمنظومات البيئة الثلاث يفصّل المؤلفان التفاعلات الكيميائية التي تجري فيها، وفي ما بينها. ويبيّنان تأثير الأنشطة البشرية في تلك المنظومات والعواقب التي تنشأ من التمادي في إحداث الاضطراب فيها.

يخرجنا هذا الكتاب من جو المختبر فيرينا بأسلوبه الممتع المتجانس أهمية كيمياء البيئة في عالمنا اليوم. وهو بأمثلته الغنية المأخوذة من شتى بقاع كوكب الأرض، وبيداغوجيته المعمقة التي تجعل محتوياته سهلة التناول لطَيف واسع من الطلبة، وأسلوب «الخطوة خطوة» المعتمد في إرشادهم خلال الحسابات، فضلاً عن الكثير من الأمثلة المحلولة بالإضافة إلى نمط الأسئلة الاستشفافية الجديدة المسماة «أسئلة فرمي» التي توسع في مدى رؤيتهم للمواضيع، كل هذا يجعل الكتاب مرجعاً علمياً ممتازاً لمن يدرس كيمياء البيئة ويرغب في تكوين فهم معمق بها.

المؤلف: **غاري و. فان لون:** أستاذ في قسم الكيمياء في جامعة كوينز، كندا.

ستيفن ج. دَفّي: أستاذ مساعد في قسم الكيمياء، جامعة ماونت أليسون، ساكفيل نيوبرونزويك، كندا.

المترجم: **د. حاتم النجدي:** أستاذ في الجامعات السورية، متخصص بالإلكترونيات والاتصالات ويهتم بالترجمة العلمية من الإنجليزية إلى العربية.

سلسلة كتب التقنيات الاستراتيجية والمتقدمة

1. المياه
2. البترول والغاز
3. البتروكيمياء
4. النانو
5. التقنية الحيوية
6. تقنية المعلومات
7. الإلكترونيات والاتصالات والضوئيات
8. الفضاء والطيران
9. الطاقة
10. المواد المتقدمة
11. البيئة

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية KACST

المنظمة العربية للترجمة

الثمن: 44 دولاراً
أو ما يعادلها

ISBN 978-9953-82-451-2
9 789953 824512

كيمياء البيئة
نظرة شاملة

غاري و. فان لون
ستيفن ج. دَفّي

(11.1)